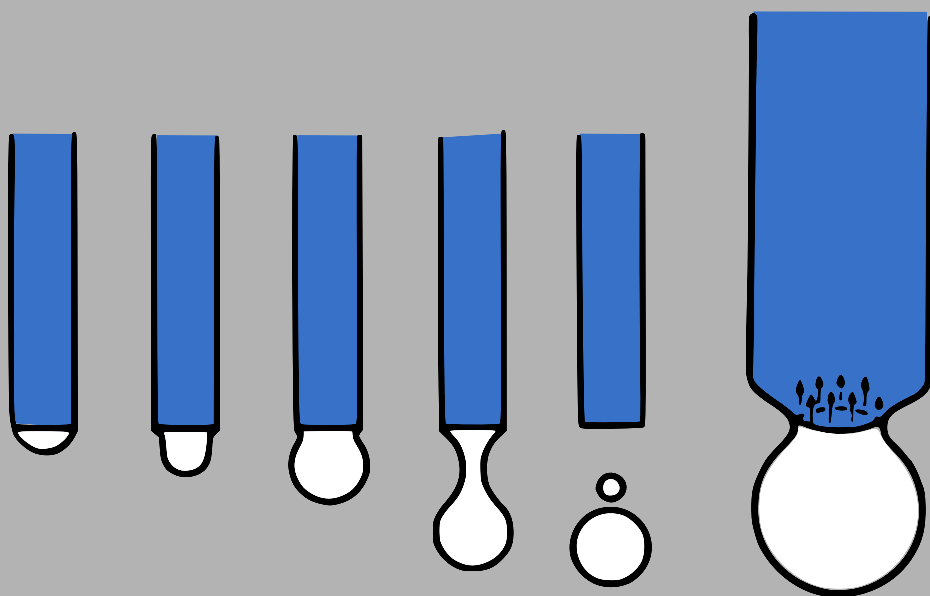
A. Kikoïne, I. Kikoïne

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE



Éditions Mir Moscou

А. К. КИКОИН, И. К. КИКОИН

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1976

A. KIKOÏNE, I. KIKOÏNE

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe par
OLEG PARTCHEVSKI

На французском языке

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

En étudiant dans le cours de mécanique les lois qui régissent le mouvement des corps, on ne s'est pas demandé comment sont structurés ces corps et quelles sont leurs propriétés.

Les corps possèdent une masse et ont certaines dimensions, c'étaient les seuls renseignements qu'on avait sur eux et cela suffisait pleinement pour l'étude du mouvement, car l'application des forces au corps ne mettait en jeu que ces seules propriétés. Or il est évident que les dimensions et la masse ne couvrent pas toutes les propriétés des corps. Les corps qui nous entourent diffèrent l'un de l'autre non seulement par la masse et les dimensions, mais également par une série d'autres propriétés. Or si ces autres propriétés du corps n'interviennent pas dans le mouvement mécanique, elles sont toutefois intimement liées aux autres phénomènes naturels. Les propriétés des corps sont fonctions de leur structure, des éléments qui les composent, des forces agissant entre ces éléments, etc. Aussi le problème de la structure de la matière est-il l'un des problèmes fondamentaux de la physique.

Dans ce livre on abordera l'étude de la structure de la matière qui constitue le problème fondamental des sciences naturelles.

Représentation moléculaire et cinétique de la matière

Les corps qu'on rencontre quotidiennement (surtout les corps solides et liquides) nous apparaissent comme continus, c'est-à-dire remplissant tout l'espace avec la matière composante. Nos sens, sur lesquels agit directement le monde extérieur qui nous entoure, sont organisés de la sorte que la continuité, l'enchaînement permanent de la matière nous semble la propriété fondamentale et incontestable de cette dernière. Or une série de phénomènes connus depuis longtemps témoignent que nos sens qui perçoivent les corps comme des objets continus, en un constant enchaînement, nous induisent en erreur sur la nature des propriétés réelles des corps.

Il est bien connu, par exemple, que les corps une fois chauffés

ou refroidis peuvent modifier leur volume, se dilater et se contracter. A un degré ou à un autre cette propriété est propre à tous les corps sans exception. Ces modifications de volume s'expliquent facilement si l'on considère les corps comme continus, c'est-à-dire si l'on suppose que la matière dont le corps est formé occupe tout le volume. Mais l'explication se simplifie, du moins qualitativement, si l'on admet que les corps ne sont pas tels qu'ils nous apparaissent, c'est-à-dire ne sont pas continus et se composent de très nombreuses particules, si infimes qu'elles ne peuvent être vues ni à l'œil nu ni au moyen du microscope le plus puissant. Ces particules se disposent non pas l'une contre l'autre, mais à une certaine distance. Si cette hypothèse est admise, la modification de volume peut s'expliquer par la variation des distances entre les particules. Ces particules infimes de la matière portent le nom de *molécules* (diminutif du mot latin moles, masse).

La représentation discontinue, moléculaire, de la structure de la matière s'était déjà formée dans la plus haute antiquité. Mais très longtemps ce ne fut que le fruit d'une intuition géniale des esprits avancés, une sorte de suppositions hypothétiques. Actuellement c'est une théorie rigoureuse, pleinement vérifiée par des milliers d'expériences. De nombreuses preuves directes et indirectes de l'existence réelle des molécules permettent de considérer la représentation moléculaire de la structure de la matière comme établie avec une précision pouvant être comparée à celle de la validité du système de Copernic.

De nombreux faits nous incitent à croire qu'entre les molécules de la matière agissent des forces de répulsion et d'attraction qui sont fonctions de la distance entre les particules. Cela découle, par exemple, du fait qu'avec la variation plus ou moins sensible du volume du corps solide il y apparaît des forces fort importantes. Il est clair qu'à la dilatation du corps s'opposent des forces d'attraction et à la compression des forces de répulsion entre les molécules du corps. L'existence même des trois états de la matière, l'état solide, liquide et gazeux, est une indication de la présence de forces moléculaires. A l'état solide et liquide les molécules s'attirent suffisamment pour permettre aux corps de conserver leur volume et, au cas du corps solide, leur forme également. A l'état gazeux les forces d'interaction faiblissent et le gaz remplit tout le volume qui lui est dévolu, aussi grand qu'il soit.

Ce dernier phénomène (comme d'ailleurs un grand nombre d'autres faits) témoigne d'une autre particularité importante des particules de la matière. La faculté du gaz de remplir tout le volume du récipient dans lequel il est contenu indique que les molécules du gaz se trouvent constamment en mouvement. Une série de propriétés du gaz montrent également que ces mouvements moléculaires s'effectuent de façon désordonnée, chaotique. Cela signifie qu'il n'existe

pas de direction préférentielle de mouvement des particules qui dominerait sur les autres directions (une définition plus précise du mouvement chaotique sera donnée plus loin). Ce mouvement chaotique des molécules porte le nom d'*agitation thermique*. La propriété des molécules de se trouver en état d'agitation thermique n'est évidemment pas propre uniquement à l'état gazeux. L'état de constante agitation est aussi propre aux molécules des corps liquides et solides. Toutefois la nature des mouvements moléculaires y est quelque peu différente de ceux qui ont lieu dans les gaz.

Ainsi donc, la matière est composée de particules infimes, les molécules, qui interagissent entre elles et se trouvent à l'état de perpétuel mouvement désordonné (agitation thermique).

Dans certains états de la matière (par exemple, à l'état de plasma, dans certains cristaux), il se détache des molécules des particules chargées négativement, les électrons. Quant aux molécules, elles se transforment en des particules chargées positivement, les ions. Dans ce cas, dans l'agitation thermique sont entraînés les ions comme les électrons.

Quelles sont donc ces particules qui composent toutes les substances?

La *molécule* est la plus petite particule de la matière qui conserve toutes ses propriétés chimiques. C'est un non-sens que de parler d'une demi-molécule d'eau, et ce n'est pas parce que la molécule est indivisible, car une fois divisée elle donne des particules qui ne sont plus de l'eau.

Les molécules peuvent être composées de particules plus simples, les *atomes*. La molécule du gaz carbonique, par exemple, est composée de trois atomes: un atome de carbone et deux atomes d'oxygène. Si le nombre de molécules connues est énorme (des millions), celui d'atomes est très limité. On connaît actuellement 105 atomes différents. Or dans la nature il ne s'en rencontre que 88, les 17 restants ont été obtenus ces dernières années par synthèse. Ce sont les atomes dits des *éléments chimiques*. C'est ce nombre limité d'atomes des éléments chimiques qui, en se combinant les uns aux autres, forment les molécules de l'énorme quantité des substances qui nous entourent en ce monde.

Dans certains cas les molécules sont constituées d'un petit nombre d'atomes identiques. C'est ainsi que dans les conditions ordinaires sont constituées les molécules de quelques gaz: l'oxygène (O_2), l'hydrogène (H_2), l'azote (N_2), etc., qui se composent de deux atomes de l'élément chimique correspondant.

On a insisté plus haut sur les « conditions ordinaires », car les molécules peuvent être désintégrées en leurs atomes constituants. Ce processus de désintégration des molécules est appelé *dissociation*. Les molécules peuvent se dissocier sous l'action d'une haute température ainsi que d'autres facteurs extérieurs.

Les dimensions des molécules et des atomes sont infiniment petites. Si l'on se les représente au moyen de petites sphères, leur rayon sera, comme on le montrera plus loin, de l'ordre de 10^{-8} cm. Par contre, le nombre de particules est extrêmement grand. Dans un gramme d'eau, par exemple, on compte $3{,}3 \cdot 10^{22}$ molécules. Les modes de détermination expérimentale des dimensions et du nombre de molécules seront décrits dans les parties correspondantes du cours.

Tels sont sommairement, selon la représentation moléculaire et cinétique, les fondements de la théorie de la structure de la matière, qui se trouvent à la base de la physique moléculaire étudiée dans ce cours. L'objet de la physique moléculaire est justement l'étude des propriétés de la matière découlant du fait que cette dernière est constituée d'un ensemble composé d'un nombre énorme de molécules en mouvement.

Structure des atomes

On étudiera essentiellement dans ce livre les phénomènes et les processus physiques dont la description et l'explication s'appuyent sur la connaissance que les particules de la matière sont très petites et que leur quantité est énorme. Ces phénomènes se prêtent à une explication qualitative et quantitative en identifiant les atomes (dont sont composées les molécules) à des petites sphères rigides et élastiques se différenciant, par exemple, des boules de billard par leurs dimensions. En fait, cela ne correspond pas à la réalité, mais pour les phénomènes étudiés cela est de peu d'importance, comme l'est dans l'étude des mouvements mécaniques le fait que les corps sont composés de particules isolées et ne sont pas continus.

Cependant dans certains cas on ne pourra se limiter à cette conception sommaire des atomes et on devra tenir compte du fait que l'atome n'est pas le terme final de la fission de la matière, un élément indivisible, comme le pensaient des anciens atomistes. Aussi exposera-t-on ici en bref les conceptions modernes de la structure de l'atome, sans toutefois faire appel aux données expérimentales et théoriques qui conduisent à ces représentations.

Il existe de nombreux faits indiquant que les atomes contiennent des particules électriques chargées. Et, en premier lieu, cela découle de l'existence même des phénomènes électriques et magnétiques. Comme on le sait, les phénomènes électriques sont en rapport avec la propriété singulière des corps de posséder une charge électrique, tandis que les propriétés magnétiques sont liées au mouvement des charges (aux courants électriques). Comme les porteurs des propriétés électriques et magnétiques sont toujours des corps et les corps sont tous constitués en fin de compte d'atomes, il s'avère que les atomes doivent nécessairement contenir des charges électriques mobiles.

Actuellement il est sûrement établi non seulement que les atomes comportent des particules chargées en mouvement, mais également, et de façon aussi sûre, est mise en évidence « l'architecture » de l'atome. Toutefois, avant d'exposer les conceptions modernes sur la structure de l'atome, il faut présenter quelque peu les lois régissant les phénomènes qui s'y déroulent. L'étude de ces phénomènes montre qu'ils ne peuvent être décrits de façon exhaustive au moyen de la mécanique dite classique. De surcroît, il apparut que les conceptions courantes et explicites qu'on avait du mouvement ne leur étaient plus applicables. Il n'y a rien d'étonnant à cela, car la mécanique classique s'est formée sur la base des observations sur le mouvement des corps à grandes échelles, qu'on peut voir et ressentir. Les particules composant les atomes sont petites, même comparées aux dimensions des atomes eux-mêmes. Ces dimensions sont de l'ordre de 10^{-13} cm, c'est-à-dire de cent millions de fois inférieures à la particule discernable au microscope optique. Quant aux masses de ces particules, elles oscillent entre 10^{-22} et 10^{-27} g. A titre de comparaison, notons que sur des balances contemporaines les plus précises il est possible de procéder à la pesée des particules dont la masse est de 10^{16} à 10^{21} plus grande.

L'ensemble des données d'expériences montre que la nature du mouvement ainsi que les propriétés des particules atomiques sont quantitativement différentes de celles propres aux corps courants étudiés en mécanique.

Les particules formant les atomes possèdent des propriétés particulières, dites quantiques, et obéissent aux lois de la *mécanique quantique*. Ces lois sont telles qu'il devient impossible de fournir une description à la fois précise et explicite (observable) du système atomique et de ses mouvements, autrement dit une description qui nous en donnera une représentation à la fois géométrique et mécanique et avec laquelle on associe la connaissance dite parfaite. Aussi est-on obligé de sacrifier ici la précision rigoureuse pour faire mieux image, et de donner la description d'un modèle grossier et manifestement incorrect, mais mécaniquement semblable à l'image de la structure de l'atome.

Suivant ce modèle « mécanisé » l'atome constitue un modèle planétaire en miniature. Au centre se trouve le « soleil » — le *noyau atomique* chargé positivement — et autour gravitent des « planètes » — les particules chargées négativement — les *électrons*. Notons que la charge électrique égale (en valeur absolue) à la charge de l'électron constitue une sorte d'« atome » de la charge électrique: il n'existe pas dans la nature de charges inférieures à la charge de l'électron, et toutes les particules élémentaires, quelles que soient leur nature et propriétés (on connaît actuellement plusieurs dizaines de ces particules), ou bien sont démunies de charge ou bien ont une charge numériquement égale à la charge de l'électron ($1{,}6\cdot10^{-19}$

du coulomb) ou au multiple de cette charge. Toute charge électrique, négative ou positive, est évidemment toujours égale à un multiple de la charge de l'électron dont la charge peut être prise comme unité de charge électrique.

Les forces électriques d'attraction agissant entre le noyau et les électrons retiennent les électrons sur l'orbite du noyau et jouent dans l'atome le même rôle que jouent dans les systèmes planétaires « réels » les forces de gravitation universelle.

Les atomes de différents éléments chimiques possèdent un nombre d'électrons différent. C'est justement ce qui les distinguent les uns des autres. Mais ce n'est pas la seule différence. Puisque dans les conditions normales les atomes sont électriquement neutres, il s'ensuit que quel que soit le nombre d'électrons contenus dans l'atome leur charge négative commune doit être numériquement égale à la charge positive du noyau. Donc les atomes de différents éléments chimiques se distinguent non seulement par le nombre d'électrons gravitant autour du noyau, mais également par la grandeur de la charge du noyau. Comme on le verra par la suite, cette différence est plus importante que celle du nombre d'électrons.

Dans la classification périodique de D. I. Mendéleïev, les éléments sont disposés dans l'ordre croissant des charges des noyaux atomiques. Le numéro atomique Z de l'élément dans cette classification est le nombre indiquant de combien de fois la charge positive du noyau est supérieure à la charge de l'électron. En valeur absolue la charge du noyau de l'atome est Ze_0, où e_0 est la charge de l'électron. Autrement dit, la classification de Mendéleïev nous donne directement, par le numéro atomique, le nombre d'électrons de l'atome quand celui-ci est électriquement neutre.

Cette dernière observation est d'importance, car l'atome peut contenir un nombre d'électrons supérieur et inférieur à celui exigé pour la neutralisation de la charge du noyau. C'est que l'atome peut perdre un ou plusieurs électrons, l'effort exigé à leur arrachement étant souvent très faible, vu que les électrons extérieurs, les plus éloignés du noyau, sont relativement peu liés à ce dernier. Après un tel arrachement des électrons, le noyau ne se modifie pas, mais sa charge n'est plus compensée par celle des électrons restants, et l'atome, qui n'est plus neutre, se transforme en un *ion* chargé positivement. D'un autre côté, un atome neutre peut capturer un électron « excédentaire » et devenir un ion de charge négative, car dans ce cas également la charge du noyau ne varie pas.

L'ionisation des atomes peut être réalisée par des voies différentes: par frottement, par chauffage, par éclairage des corps, par bombardement à l'aide des particules rapides, du fait de réaction chimique, etc. On peut dépouiller l'atome de tous ses électrons, mais au cas d'un atome à plusieurs électrons cette ionisation complète

exige des efforts plus grands que l'arrachement des électrons uniquement périphériques.

Les particules constituant les atomes — électrons et noyaux — sont de dimensions à peu près équivalentes, de l'ordre de 10^{-13} cm, quant à l'atome, ses dimensions globales sont d'environ 10^{-8} cm. Les particules composant l'atome sont donc beaucoup plus petites que l'atome lui-même, comme le sont les dimensions des planètes du système solaire et du Soleil lui-même devant les rayons des orbites planétaires.

Pour ce qui concerne les masses des particules, il y a une grande différence entre la masse du noyau et celle des électrons. Presque toute la masse de l'atome se concentre en son noyau, de sorte que les électrons ne constituent que des millièmes de la masse de l'atome. Ainsi, par exemple, la masse du noyau de l'atome du fer est approximativement égale à $9 \cdot 10^{-23}$ g, tandis que la masse de ses 26 électrons est de $2{,}3 \cdot 10^{-26}$ g, de sorte que la masse du noyau est de plus de 4000 fois supérieure à celle des électrons de l'atome.

Le noyau atomique, nonobstant ses dimensions extrêmement petites, présente également une structure complexe. Il se compose de deux sortes de particules: de *protons* chargés positivement et dont la charge est numériquement égale à celle de l'électron, et de *neutrons* sans charge électrique; ces deux particules nucléaires sont souvent désignées par le terme commun de *nucléons*. La masse de ces particules est presque la même et est égale à environ $1{,}7 \cdot 10^{-24}$ g. Il est évident que le nombre de protons dans le noyau correspond à celui des électrons de l'enveloppe électronique de l'atome (quand ce dernier est neutre).

Le nombre de protons dans le noyau est donc égal au numéro atomique de l'élément de la classification de Mendéléïev, et, partant, spécifie l'individualité chimique de l'atome, et non pas le nombre d'électrons (ce dernier, comme on l'a vu, peut être facilement modifié). Si, par exemple, on arrache de l'atome de fer l'un de ses 26 électrons, on obtiendra alors un ion, mais un ion de fer. Or si l'on arrache du noyau de l'atome de fer un proton (cela peut également se réaliser mais en faisant appel à des procédés différents), on entraînera des modifications radicales des propriétés de l'atome: l'atome de fer deviendra un atome de manganèse.

Quand on a indiqué plus haut qu'on connaît actuellement 105 atomes différents, on avait en vue qu'il existe 105 atomes au nombre de protons différent, autrement dit 105 éléments chimiques distincts.

En ce qui concerne les neutrons, ils peuvent exister au sein de l'atome d'un même élément en nombre différent. C'est ainsi, par exemple, que dans l'atome de fer, outre les 26 protons, il est contenu 30 neutrons (c'est le noyau le plus commun du fer, leur nombre s'élève habituellement dans le fer ordinaire à 91,7 %). Mais il existe également des noyaux de fer où le nombre de neutrons (pour les mêmes

26 protons) est égal à 28, 31 et 32. Et malgré cela, ce sont toujours des noyaux de fer, les propriétés chimiques de ces atomes aux noyaux différents restant absolument identiques. Seules leurs masses varient. Les atomes ne se différenciant que par le nombre de neutrons qu'ils contiennent s'appellent des *isotopes*. Si l'on considère que les atomes-isotopes constituent des atomes différents, leur nombre s'avérera alors beaucoup plus grand et on en compte aujourd'hui jusqu'à 1200. Il faut noter que quoique les propriétés chimiques des atomes d'isotopes restent inchangées, certaines propriétés de leurs noyaux peuvent différer de façon radicale.

Les particules nucléaires (protons et neutrons) sont liées l'une à l'autre dans le noyau par des forces d'attraction particulières qui sont des forces nucléaires, différentes des forces électriques et gravitationnelles. Leur intensité est des millions de fois supérieure à l'intensité des forces électriques reliant entre eux les électrons et les noyaux. C'est justement ces forces nucléaires qui sont la source de l'énergie dite atomique. Un trait important de ces forces c'est qu'elles n'interviennent que quand la distance entre les nucléons est très petite, de l'ordre des dimensions du noyau. Avec l'accroissement de cette distance elles faiblissent fortement. Aussi appelle-t-on souvent les forces nucléaires forces à courte portée.

Quelques singularités des systèmes quantiques

Comme on l'a déjà mentionné, les particules atomiques obéissent à des lois particulières, les lois de la mécanique quantique.

Ces lois présentent la particularité importante suivante qui les différencie des lois de la physique classique consistant dans ce que les grandeurs définissant le mouvement de la particule dans l'atome (par exemple, l'énergie et l'impulsion) ne peuvent prendre que des valeurs déterminées et non des valeurs quelconques. Toute autre valeur pensable est interdite. Ainsi, par exemple, en empruntant l'image de la structure de l'atome décrite plus haut (qui, d'ailleurs, a longtemps fait son temps), on devrait insister sur le fait que les rayons des orbites sur lesquelles les électrons tournent autour du noyau ne peuvent avoir que des valeurs prescrites bien déterminées, les électrons ne pouvant graviter à aucune condition sur d'autres orbites.

Dans le plus simple des atomes, celui de l'hydrogène, par exemple, son électron unique tourne dans les conditions normales autour du noyau sur l'orbite de rayon $r_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm et en aucune circonstance ne peut se rapprocher davantage du noyau. C'est la plus petite distance permise par la nature, à laquelle l'électron de l'atome d'hydrogène peut se trouver du noyau. La seconde orbite « permise », plus éloignée du noyau, possède un rayon quatre fois plus grand que le premier, la troisième a un rayon neuf fois plus grand, la quatrième,

seize fois plus grand, etc. Mais il est « interdit » à l'électron de se disposer quelque part entre ces orbites permises.

Il est vrai que l'électron peut sauter d'une orbite permise à l'autre, mais cette transition s'effectue de façon étrange du point de vue de la logique courante: dans cette transition d'une orbite à l'autre l'électron ne peut occuper des positions intermédiaires. Le passage s'effectue par bond. L'électron semble disparaître de l'une des orbites pour réapparaître sur l'autre. Il va de soi qu'une particule obéissant aux lois de la mécanique courante ne peut faire de « bonds» semblables.

D'ailleurs, comme on l'a indiqué plus haut, l'image de l'atome présentée comme un certain modèle du système planétaire ne répond pas à la structure réelle de l'atome et il est préférable de rejeter ce modèle en le remplaçant par un nouveau modèle, il est vrai, moins parlant.

Aux orbites du modèle mécanique de l'atome, on peut assigner des valeurs déterminées de l'énergie de l'électron, car, en se déplaçant sous l'action des forces d'attraction du noyau, l'électron acquiert une énergie cinétique et potentielle qui varie avec l'orbite. Aussi au lieu de parler des orbites sur lesquelles gravite l'électron parle-t-on souvent de *niveaux énergétiques* occupés par l'électron. Ce qu'on a appelé auparavant transition de l'électron d'une orbite à l'autre est une transition non pas spatiale mais énergétique: transition de l'état à une valeur d'énergie à l'état possédant une autre valeur d'énergie. Il est évident que ces transitions se font également par bond: l'énergie de l'électron se modifie d'un seul coup d'une valeur déterminée (quantum) en sautant toutes les valeurs intermédiaires. En mécanique classique, ces bonds sont évidemment impensables. Dans les cas où il nous faudra se référer à des représentations de la structure de l'atome, on recourra au modèle des niveaux énergétiques et non pas à celui des orbites électroniques.

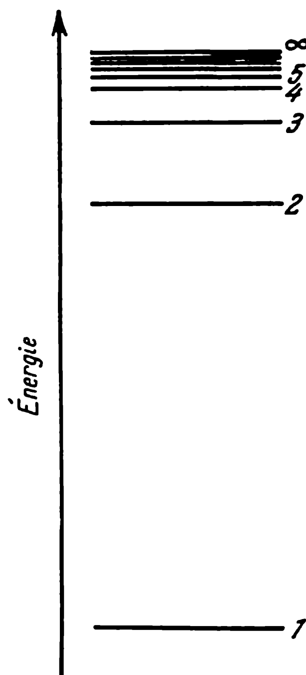


Fig. 1.

On a donné sur la figure 1 le schéma des niveaux énergétiques de l'électron de l'atome d'hydrogène. Chacune des lignes horizontales représente de manière conventionnelle une valeur déterminée de l'énergie de l'électron. Le niveau inférieur correspond à la valeur minimale possible de l'énergie de l'électron, qui, pour l'atome d'hy-

drogène, est de $2,2 \cdot 10^{-11}$ erg ou de 13,5 électrons-volts ($1 \text{ eV} = 1,6 \times \times 10^{-12}$ erg). C'est le niveau auquel se trouve l'électron dans des conditions normales (ce niveau correspond à l'orbite la plus rapprochée du noyau dans le modèle planétaire). Les niveaux plus élevés sont également des niveaux « permis », mais l'électron ne peut y accéder qu'en absorbant de l'énergie du dehors. Toutefois après avoir absorbé de l'énergie et passé à un niveau plus élevé, qui dans ce cas est dit niveau excité, l'électron ne s'y attarde pas longtemps. Après un délai très bref il reviendra au niveau inférieur. Une portion (un quantum) de lumière est alors émise dont l'énergie est égale à l'énergie d'excitation. Le nombre de niveaux « permis » est infiniment grand, mais plus les niveaux sont élevés, plus ils se rapprochent les uns des autres (au sens énergétique), en fusionnant pour ainsi dire en une bande énergétique.

On comprend maintenant la nature des forces qui agissent entre les molécules ou les atomes. Puisque les atomes sont constitués de particules électriquement chargées de deux signes, il doit s'exercer entre ces particules des forces aussi bien d'attraction que de répulsion. Mais l'interaction de ces forces est fort complexe car chaque atome est *composé d'un grand nombre de particules chargées.*

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ PARFAITS

§ 1. Gaz parfait

Pour la plupart des phénomènes concernés dans ce livre il n'est pas nécessaire de tenir compte de la nature quantique des processus interatomiques et même on peut ignorer le fait de l'existence d'une structure atomique quelconque. Notre objectif est l'étude de systèmes composés d'un grand nombre de molécules considérées comme de petits corps aux petites dimensions et masses.

Il va de soi que l'étude théorique de ces systèmes moléculaires présente de grandes difficultés, car pour le faire il faut tenir compte de toutes les forces s'exerçant sur chaque molécule de la part de toutes les autres. Si l'on admet que les mouvements des molécules sont purement mécaniques et sont régis par les lois de la mécanique, il faudrait, pour la description exhaustive de tout système moléculaire, résoudre le problème mécanique du mouvement de toutes les molécules soumises aux forces considérées. Cela signifie que devraient être écrites et résolues les équations du mouvement dont le nombre est égal au nombre de molécules du système donné (plus précisément, le nombre d'équations doit être triple, car la position de la molécule se définit par trois coordonnées, c'est-à-dire que chaque molécule possède trois degrés de liberté). Considérant, par exemple, que dans 1 cm^3 de gaz, dans des conditions ordinaires, est contenu $2,7 \cdot 10^{19}$ molécules, il devient évident qu'il est impossible non seulement de résoudre ce nombre monstrueux d'équations, mais même de tenter de les écrire.

Or, c'est précisément la quantité énorme de ces molécules qui rend inutile l'étude du mouvement de chacune d'elles isolément. Pour un si grand nombre de particules il devient possible de se limiter aux valeurs moyennes des grandeurs caractérisant leur mouvement : leur vitesse moyenne, leur énergie moyenne, etc. C'est en empruntant cette voie que nous étudierons les systèmes moléculaires.

Des trois états d'agrégation que peut prendre toute substance, le plus simple est l'état gazeux, car dans ce cas les forces agissant entre les molécules sont très peu intenses, et dans certaines conditions on peut les négliger. Aussi commencera-t-on l'exposé de la physique moléculaire par l'étude des propriétés des gaz. De plus,

on supposera d'abord que les forces intermoléculaires sont non seulement insignifiantes mais complètement absentes. A des fins de simplification, on ne tiendra également pas compte des dimensions des molécules, en les assimilant à des points matériels. Avec de telles hypothèses, les molécules de gaz doivent être considérées comme complètement libres. Cela signifie qu'elles se meuvent de façon rectiligne et régulière, tels des corps non soumis à des forces quelconques. Chaque molécule se comporte donc comme s'il n'existait pas d'autres molécules dans le récipient.

Dans la suite, en étudiant les gaz réels, on lèvera ces hypothèses arbitraires, qui toutefois se justifient par le fait que dans certaines conditions cette idéalisation ne nous éloigne pas trop de la réalité.

Le gaz possédant des propriétés identiques à un ensemble de points matériels n'entrant pas en interaction porte le nom de *gaz parfait*. Notre première tâche sera l'exposé de la théorie cinétique des gaz parfaits.

§ 2. Pression de gaz

La description des mouvements des molécules au sein du gaz sera incomplète si l'on néglige d'étudier les problèmes de collisions des molécules avec la surface de contact de tout corps se trouvant dans le gaz, et, en particulier, avec les parois du récipient contenant le gaz, ainsi qu'entre elles.

En effectuant des mouvements désordonnés, les molécules se rapprochent de temps en temps des parois du récipient ou de la surface d'autres corps à une distance suffisamment petite. De même, les molécules peuvent se rapprocher suffisamment près l'une de l'autre. Dans ce cas, entre les molécules du gaz ou entre la molécule du gaz et les molécules de la substance de la paroi apparaissent des forces d'interaction qui diminuent rapidement avec la distance. Sous l'action de ces forces, les molécules du gaz modifient la direction de leur mouvement. Ce phénomène (variation de direction) est, comme on le sait, appelé *collision*.

Les collisions des molécules entre elles jouent un rôle très important dans le comportement du gaz. On les étudiera ultérieurement en détail. Pour l'instant, il est important de tenir compte des collisions des molécules avec les parois du vase ou toute autre surface entrant en contact avec le gaz. C'est justement l'interaction des molécules du gaz et des parois qui détermine la force s'exerçant sur les parois de la part du gaz, ainsi qu'évidemment la force égale et opposée s'exerçant sur le gaz de la part des parois. Il est évident que la force appliquée à la paroi de la part du gaz est d'autant plus grande que sa surface est importante. Pour éliminer cette grandeur liée à un facteur aussi aléatoire que les dimensions de la paroi, il est convenu de caractériser l'action du gaz sur la paroi non pas par

une force, mais par une *pression* p, autrement dit, par la force F rapportée à l'unité d'aire S de la surface de la paroi, normale à cette force:

$$p = F/S.$$

La propriété du gaz d'exercer une pression sur les parois du vase qui le contient est une des propriétés essentielles du gaz. C'est par sa pression que fort souvent le gaz manifeste sa présence. Aussi la grandeur de la pression est-elle l'une des principales caractéristiques du gaz.

La pression du gaz sur les parois du vase est la conséquence, comme l'a supposé au XVIIIe s. Daniel Bernoulli, des collisions infinies des molécules gazeuses avec les parois. Ces chocs des molécules contre les parois entraînent un déplacement des particules du matériau de la paroi et, partant, sa déformation. La paroi déformée, de son côté, agit sur le gaz avec une force élastique dirigée en chaque point perpendiculairement à la paroi. Cette force est égale en valeur absolue et est de sens opposé à la force avec laquelle le gaz sollicite la paroi.

Quoique les forces d'interaction engendrées par la collision entre chaque molécule prise isolément et les molécules de la paroi soient inconnues, les lois de la mécanique permettent de trouver la force

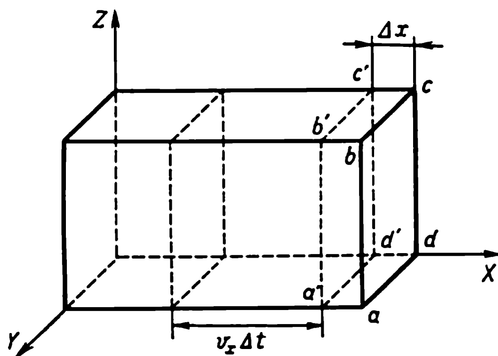


Fig. 2.

moyenne de l'action commune de toutes les molécules gazeuses, c'est-à-dire d'évaluer la pression du gaz.

Supposons que le gaz soit contenu dans un récipient de la forme d'un parallélépipède (fig. 2) et qu'il y soit en équilibre. Dans le cas considéré cela veut dire que le gaz en bloc est au repos par rapport aux parois du récipient: le nombre de molécules se déplaçant dans une direction quelconque est en moyenne égal à celui des molécules dont les vitesses sont dirigées dans le sens opposé.

Calculons la pression de gaz s'exerçant sur l'une quelconque des parois du récipient, par exemple, sur la paroi latérale droite *abcd*. Dirigeons l'axe des coordonnées X suivant l'arête du parallélépipède perpendiculaire à la paroi *abcd*, comme c'est montré sur la figure 2. Quelles que soient les directions des vitesses v des molécules, on ne tiendra compte que des projections v_x des vitesses des molécules sur l'axe X, les molécules se dirigeant vers la paroi *abcd* se meuvent précisément avec la vitesse v_x.

Dégageons en pensée une couche gazeuse d'épaisseur Δx, contiguë à la paroi choisie. Elle est sollicitée de la part de la paroi déformée par une force élastique F. Avec une force égale en valeur absolue le gaz agit également sur la paroi. D'après la seconde loi de Newton l'impulsion de la force $F\Delta t$ (où Δt est un intervalle de temps quelconque) est égale à la variation de l'impulsion du gaz dans la couche isolée. Mais le gaz se trouve en équilibre, donc la couche ne reçoit aucun accroissement de l'impulsion dans la direction de l'impulsion de la force (dans la direction opposée au sens positif de l'axe X). C'est la conséquence des mouvements moléculaires grâce auxquels la couche isolée reçoit une impulsion de sens opposé et, évidemment, de même valeur absolue. On peut la calculer facilement.

Au cours des mouvements désordonnés des molécules gazeuses durant le temps Δt de gauche à droite, un certain nombre de molécules pénètrent dans la couche isolée et le même nombre de molécules en sortent dans la direction opposée, de droite à gauche. Les molécules entrantes véhiculent avec elles une certaine impulsion. Les molécules sortantes véhiculent la même impulsion mais de signe contraire, de sorte que l'impulsion totale reçue par la couche est la somme algébrique des impulsions des molécules entrant dans la couche et de celles qui en sortent.

Cherchons le nombre de molécules entrant dans la couche isolée de la gauche durant le temps Δt.

Durant ce temps la frontière $a'b'c'd'$ ne peut être approchée de la gauche que par les molécules qui s'en trouvent à la distance ne dépassant pas $v_x\Delta t$. Elles se trouvent toutes dans le volume du parallélépipède de surface de base S (c'est l'aire de la paroi choisie) et de longueur $v_x\Delta t$, c'est-à-dire dont le volume est $Sv_x\Delta t$. Si dans l'unité de volume du récipient on a n molécules, dans le volume dégagé il se trouvera $nSv_x\Delta t$ molécules. Mais seule la moitié d'entre elles se meuvent de gauche à droite et pénètrent dans la couche. L'autre moitié s'en éloigne et ne pénètre pas dans la couche. Durant le temps Δt il pénètre donc dans la couche *de gauche à droite* $\frac{1}{2}nSv_x\Delta t$ molécules. Chacune d'elles possède une impulsion mv_x (m étant la masse de la molécule), tandis que l'impulsion totale apportée à la

couche est

$$\frac{1}{2} nmv_x^2 S\,\Delta t.$$

Durant ce temps, de la couche sortent, en se déplaçant *de droite à gauche*, le même nombre de molécules dont l'impulsion totale est identique mais de signe contraire. Ainsi donc l'arrivée dans la couche de molécules aux impulsions positives et la sortie de molécules aux impulsions négatives entraînent une variation de l'impulsion dans la couche qui est égale à

$$\frac{1}{2} nmv_x^2 S\,\Delta t - \left(-\frac{1}{2} nmv_x^2 S\,\Delta t\right) = nmv_x^2 S\,\Delta t.$$

C'est précisément cette variation de l'impulsion de la couche qui compense la variation qu'aurait dû entraîner l'action de l'impulsion de la force $F\Delta t$. Aussi peut-on écrire:

$$F\,\Delta t = nmv_x^2 S\,\Delta t.$$

Divisant les deux membres de cette égalité par $S\Delta t$, il vient:

$$\frac{F}{S} = p = nmv_x^2. \tag{2.1}$$

Jusque-là on a tacitement admis que toutes les molécules gazeuses ont les mêmes projections de la vitesse v_x. En réalité il n'en est pas évidemment ainsi. Les vitesses des molécules v et leurs projections v_x sur l'axe X varient évidemment pour chaque molécule. Le problème tenant compte de la différence des vitesses des molécules gazeuses dans des conditions d'équilibre sera traité en détail au § 12. En attendant, notons la différence entre les vitesses des molécules et de leurs projections sur les axes de coordonnées en remplaçant la grandeur v_x^2, qui entre dans la formule (2.1), par sa valeur *moyenne* $\overline{v_x^2}$, de sorte que la formule de la pression du gaz (2.1) prendra la forme:

$$p = nm\overline{v_x^2}. \tag{2.2}$$

Pour la vitesse v de chaque molécule, on peut écrire:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

et donc

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \tag{2.3}$$

(cette dernière égalité signifie que l'ordre des opérations de médiation et d'addition peut être interverti). Vu le manque complet d'ordre dans les mouvements moléculaires, on peut admettre que

les valeurs moyennes des carrés des projections des vitesses sur les trois axes de coordonnées sont mutuellement égales, c'est-à-dire que

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

Or cela signifie, considérant (2.3), que

$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}.$$

Portons cette expression dans la formule (2.2), il vient:

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{v^2},$$

ou, en multipliant et en divisant le second membre de cette égalité par deux, on a

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}. \qquad (2.4)$$

Les arguments élémentaires avancés plus haut se vérifient pour toute paroi du vase ainsi que pour toute plaque qu'on peut en pensée placer dans le gaz. Dans tous les cas on obtiendra pour la pression du gaz le résultat exprimé par la formule (2.4). La quantité $m\overline{v^2}/2$ de la formule (2.4) est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule de gaz. *La pression du gaz est donc égale aux deux tiers de l'énergie cinétique moyenne des molécules contenues dans l'unité de volume du gaz.*

C'est un des plus importants résultats se dégageant de la théorie cinétique du gaz parfait. La formule (2.4) établit la liaison entre des grandeurs moléculaires, autrement dit des grandeurs se rapportant à une molécule isolée, et la grandeur de la pression caractérisant le gaz dans son ensemble, qui est une grandeur macroscopique et que l'expérience permet de mesurer. L'équation (2.4) est quelquefois appelée équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz parfaits.

Il est important de souligner que la pression du gaz se définit au moyen de l'énergie cinétique *moyenne* de ses molécules. Cela signifie que la pression du gaz est une grandeur logiquement liée au fait que le gaz est composé d'un grand nombre de molécules. Il est donc dénué de sens de parler, par exemple, d'une pression exercée par une ou plusieurs molécules. On dit des notions qui n'ont de sens que pour des systèmes composés d'un très grand nombre de particules qu'elles sont de nature *statistique*.

Notons aussitôt que la grandeur de la *valeur moyenne du carré* de la vitesse $\overline{v^2}$ entrant dans la formule (2.4) doit être distinguée du *carré de la valeur moyenne* de la vitesse $\bar{v}^2$. Si la racine carrée de $\bar{v}^2$ est égale à la vitesse moyenne $\bar{v}$, $\sqrt{\overline{v^2}}$, par contre, n'est pas égale à $\bar{v}$.

C'est la grandeur $\sqrt{\overline{v^2}} = \overline{\overline{v}}$ (et non pas $\overline{v}$) qui est appelée *vitesse quadratique moyenne* des molécules. Si le mouvement des molécules est essentiellement chaotique, leur vitesse moyenne quadratique est environ de 9 % supérieure à la vitesse moyenne.

Unités de pression. Dans le système SI l'unité de pression est la pression exercée sur une surface de 1 m² par une force qui lui est normale et égale à 1 newton. Cette unité est appelée pascal (symbole Pa);

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2.$$

Vu la petitesse de cette unité, il est recommandé de se servir de l'unité 10^5 fois plus grande, dénommée bar:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}.$$

Dans le système CGS, la pression s'exprime en dyn/cm²:

$$1 \text{ dyn/cm}^2 = 0{,}1 \text{ Pa}.$$

En technique, on utilise l'unité de pression appelée atmosphère technique (symbole at) qui est égale à 1 kgf/cm². Cette unité ne diffère du bar que de 2 %;

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kgf/cm}^2 = 98066{,}5 \text{ Pa} \approx 0{,}98 \text{ bar}.$$

On se sert quelquefois de l'unité dite atmosphère normale (symbole atm) qui est égale à la pression d'une colonne de mercure d'une hauteur de 76 cm. En prenant pour densité du mercure 13,5951 g/cm³ (13595,1 kg/m³) et pour accélération en chute libre 9,80665 m/s², il vient:

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 101325 \text{ Pa } (\approx 1{,}01 \text{ bar}).$$

Au cas de basses pressions, on utilise l'unité de pression appelée torr (millimètre de mercure):

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 133{,}322 \text{ Pa} \approx 1{,}33 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}^2.$$

Pour la résolution des problèmes, il faut retenir que de toutes les unités mentionnées seules les unités de pression Pa (système SI) et dyn/cm² (système CGS) sont des unités fondamentales.

§ 3. Température

De l'équation (2.4)

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

il s'ensuit que la pression d'un gaz parfait est proportionnelle à sa densité (la densité du gaz se définit par le nombre de molécules n

dans l'unité de volume) et à l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation des molécules. Au cas d'un n constant et, partant, au cas d'un volume V de gaz invariable ($n = N/V$, où N est le nombre de molécules contenues dans le vase), la pression du gaz n'est fonction que de l'énergie cinétique moyenne des molécules.

Or l'expérience nous enseigne que pour un volume constant il n'est possible de faire varier la pression du gaz qu'en recourant à un seul procédé: c'est de le chauffer ou de le refroidir; en chauffant le gaz, on voit sa pression monter, et en le refroidissant, sa pression baisse. Comme tout corps, le gaz chauffé ou refroidi se définit par sa *température* qui est une grandeur utilisée depuis longtemps par la science, la technique, ainsi que dans la vie quotidienne. Il doit donc exister un lien entre l'énergie cinétique moyenne des molécules et la température.

Avant d'établir cette liaison, voyons ce que représente la température prise comme grandeur physique.

Dans la vie de tous les jours, la température sert de grandeur qui permet de distinguer le chaud du froid. C'est pourquoi la première représentation de la température est apparue avec la sensation de la chaleur ou du froid. Il est possible de se servir de ces sensations, pour nous banales, pour définir la particularité principale de la température, prise pour grandeur physique.

Prenons trois vases. Dans l'un versons de l'eau chaude, dans l'autre de l'eau froide et dans le troisième un mélange d'eau chaude et froide. Plongeons la main, par exemple la main droite, dans le vase avec de l'eau chaude et la main gauche dans celui qui contient de l'eau froide. Après avoir maintenu quelque temps les mains dans ces vases, rapportons-les dans le troisième vase. Quelles seront nos sensations de l'eau contenue dans ce vase? A la main droite il semblera que l'eau y est froide et à la main gauche, qu'elle est chaude. Mais cette différence de sensation disparaîtra si l'on maintient plus longtemps les deux mains dans le troisième vase. Au bout d'un certain temps, les deux mains auront absolument la même sensation correspondant à la température de l'eau dans le troisième vase.

Le fait est que les mains qui avaient d'abord séjourné dans les vases à eau chaude et froide possédaient des températures différentes l'une de l'autre et de celle du troisième vase. Il a fallu donc qu'un temps s'écoulât pour que la température de chaque main devînt égale à celle de l'eau dans laquelle elles étaient plongées. Les températures des mains sont alors devenues aussi les mêmes. Les sensations aussi sont devenues identiques. Il faut, comme on le dit, que dans le système de corps « main droite — main gauche — eau » s'établisse un *équilibre thermique*.

Cette expérience élémentaire montre que la température est une grandeur qui caractérise un état d'équilibre thermique: les corps se trouvant en état d'équilibre thermique possèdent des températu-

res identiques. Et, réciproquement, les corps de même température se trouvent en équilibre thermique l'un avec l'autre. *Si deux corps sont en équilibre thermique avec un quelconque troisième corps, les deux corps se trouvent alors en équilibre thermique entre eux.* Cette importante assertion est l'une des lois principales de la nature. C'est en s'appuyant sur cette loi qu'il devient possible de procéder à des mesures de température. Dans l'expérience décrite il s'agissait, par exemple, de l'équilibre thermique entre les deux mains, après que chacune d'elles a acquis un état d'équilibre thermique avec l'eau.

Si un corps ou un système de corps ne se trouve pas en état d'équilibre thermique et si le système est isolé (n'interagit pas avec d'autres corps), après un certain temps l'état d'équilibre thermique s'établira alors de lui-même. L'état d'équilibre thermique, c'est justement l'état qu'acquiert tout système isolé. Une fois que cet état est atteint, ce dernier ne varie plus, et le système n'est le siège d'aucune transformation macroscopique. L'un des indices de l'état d'équilibre thermique est justement l'égalité de températures de toutes les parties du corps ou de tous les corps du système. C'est un fait trivial qu'au cours de l'établissement de l'état d'équilibre thermique, c'est-à-dire avec l'égalisation de la température de deux corps, il se produit un transfert de chaleur d'un corps à l'autre. Du point de vue expérimental, la température du corps est donc une grandeur qui constate si ce corps est susceptible de transmettre ou de recevoir de la chaleur d'un autre corps possédant une autre température.

La température occupe une place quelque peu particulière parmi les grandeurs physiques. Et ce n'est pas étonnant, considérant qu'à l'époque de son apparition dans la science on ignorait quelle sorte de phénomènes provoquaient au sein de la substance la sensation de chaleur ou de froid.

La particularité de la température, en tant que grandeur physique, consiste en ce qu'à la différence d'un grand nombre d'autres grandeurs, *elle n'est pas additive.* Cela signifie que si en pensée on divise le corps en plusieurs parties, la température de tout le corps ne sera pas alors égale à la somme des températures de ses parties. C'est par quoi la température diffère des grandeurs telles que la longueur, le volume, la masse, où la grandeur de tout le corps est la somme des grandeurs correspondantes de leurs parties.

Par suite la température du corps ne peut pas être mesurée directement, comme on le fait pour la longueur ou la masse, autrement dit par la méthode de confrontation à un étalon. Si pour un barreau on peut dire de combien de fois sa longueur est supérieure à celle d'un autre barreau, c'est un non-sens que de se poser la question combien de fois une température est contenue dans une autre.

Dans la mesure de température on se sert depuis longtemps de ce qu'à la variation de la température du corps se modifient également ses propriétés. Et, par suite, doivent donc varier les grandeurs

qui caractérisent ces propriétés. Aussi pour créer l'instrument mesurant la température, c'est-à-dire le *thermomètre*, on choisit une certaine substance (*substance thermométrique*) et une grandeur déterminée caractérisant la propriété de la substance (*grandeur thermométrique*). Le choix de l'une comme de l'autre est absolument arbitraire. Dans les thermomètres courants, par exemple, la substance thermométrique est le mercure, tandis que la grandeur thermométrique est la hauteur de la colonne de mercure.

Pour faire correspondre à la grandeur de la température une valeur numérique déterminée, il faut aussi choisir la dépendance entre la grandeur thermométrique et la température. Ce choix est également arbitraire: tant qu'on ne possède pas de thermomètre, il est impossible de déceler cette dépendance. Au cas du thermomètre à mercure, par exemple, on choisit la dépendance linéaire de la longueur de la colonne mercurielle (du volume de mercure) de la température.

Il reste encore à établir l'unité de température, le degré (quoique en principe on pourrait l'exprimer en unités utilisées pour la mesure de la grandeur thermométrique, c'est ainsi que pour le thermomètre à mercure cette unité aurait pu être le centimètre!). La valeur du degré est également choisie de façon arbitraire (de même que la substance thermométrique, la grandeur thermométrique et la nature de la fonction reliant la grandeur thermométrique à la température). La dimension du degré s'établit de la façon suivante. On choisit, cette fois encore de façon arbitraire, deux températures (appelées *points fixes*) — habituellement ce sont les températures de la glace fondante et de l'eau en ébullition à la pression atmosphérique — ensuite cet intervalle de températures est divisé en un certain nombre (également arbitraire) de parties égales appelées degrés; il est entendu qu'à l'une des températures fixes est attribuée une valeur numérique déterminée. On définit ainsi la valeur de la seconde température fixe, ainsi que de toute température intermédiaire. On obtient ainsi une *échelle de températures*. Il est clair que cette méthode permet d'obtenir une variété infinie de thermomètres et d'échelles de températures.

La thermométrie contemporaine se base sur l'*échelle du gaz parfait* qu'on établit à l'aide d'un *thermomètre à gaz*. Le schéma de principe du thermomètre à gaz comporte une étuve fermée remplie d'un gaz parfait et qui est munie d'un manomètre pour la mesure de la pression du gaz. Dans ce thermomètre le rôle de substance thermométrique est donc rempli par le gaz parfait, quant à la grandeur thermométrique, c'est la pression du gaz sous volume constant qui en fait office. La dépendance entre la pression et la température est supposée (et nous le soulignons, supposée!) linéaire. Cette supposition aboutit à ce que le rapport de pressions aux températures d'ébullition de l'eau ($p_é$) et de glace fondante (p_0) devient égal au

rapport de ces mêmes températures:

$$\frac{p_é}{p_0} = \frac{T_é}{T_0}.$$

Le rapport $p_é/p_0$ se détermine facilement de l'expérience. De nombreuses mesures ont montré que

$$p_é/p_0 = 1{,}3661.$$

Le rapport des températures est donc aussi:

$$T_é/T_0 = 1{,}3661.$$

La dimension du degré est évaluée par division de la différence $T_é - T_0$ en cent parties:

$$T_é - T_0 = 100.$$

Il résulte des deux dernières égalités que la température de la glace fondante T_0, suivant l'échelle choisie, est égale à 273,15 degrés, tandis que la température de l'eau en ébullition $T_é$ est égale à 373,15 degrés. Pour mesurer la température d'un corps quelconque avec le thermomètre à gaz, il faut mettre en contact le corps avec le thermomètre et, une fois réalisé l'équilibre, repérer la pression p du gaz dans le thermomètre. La température du corps se détermine alors d'après la formule

$$T = \frac{273{,}15}{p_0} p,$$

où p_0 est la pression du gaz dans le thermomètre plongé dans la glace fondante.

Dans la pratique, on utilise très rarement le thermomètre à gaz. On lui dévolue une fonction plus importante: il sert à graduer tous les thermomètres usuels.

Sur notre échelle, la température marquant zéro est sans doute la température à laquelle la pression du gaz parfait doit être égale à zéro. (Cela ne signifie pas que le gaz parfait peut être refroidi au point de rendre sa pression nulle.) Si pour le trait zéro de l'échelle des températures la grandeur thermométrique devient nulle, cette échelle est alors dite *échelle absolue*, tandis que la température repérée sur cette échelle est appelée *température absolue*. L'échelle du thermomètre à gaz qu'on vient de décrire est absolue. Elle est aussi souvent appelée *échelle de Kelvin*, tandis que l'unité de température de cette échelle est dite degré Kelvin, ou plus simplement *kelvin* (symbole: K).

En technique et dans la vie courante, on se sert de l'échelle des températures qui diffère de celle décrite plus haut par le fait que la température de la glace fondante y est notée par le trait zéro (la valeur du degré restant inchangée). Cette échelle porte le nom d'*échel-*

le de Celsius. La température t repérée sur cette échelle est reliée à la température absolue T par un rapport évident:

$$t = T - 273{,}15.$$

Dans la suite on utilisera l'échelle de Kelvin.

Il s'ensuit de ce qui vient d'être dit que la température est une caractéristique de l'équilibre thermique des corps: en atteignant l'état d'équilibre, les températures des corps se nivellent, et à l'état d'équilibre, la température de toutes les parties du corps ou du système de corps est la même. C'est précisément sur ce fait qu'est fondée l'opération de mesure de la température. Pour mesurer la valeur de la grandeur thermométrique à la température de la glace fondante ou de l'eau en ébullition, il faut réaliser l'équilibre thermique avec la glace fondante et avec l'eau en ébullition, tandis que pour mesurer la température d'un corps quelconque on doit assurer les conditions de mise en équilibre du corps avec le thermomètre. Et c'est seulement après qu'un tel *équilibre est atteint qu'on peut affirmer que la température du corps est égale à la température lue sur le thermomètre*.

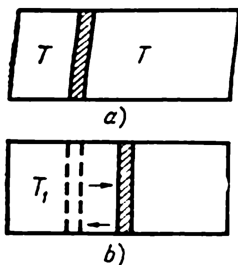


Fig. 3.

Bref, la température est le résultat du nivellement obtenu du fait de l'établissement de l'équilibre dans le système. Mais la notion même de nivellement signifie qu'une partie du système a transmis quelque chose à l'autre. L'équation (2.4) obtenue plus haut pour la pression du gaz parfait nous aidera à comprendre ce que constitue ce « quelque chose ».

Soit un cylindre isolé contenant un gaz parfait et où l'équilibre thermique s'est déjà établi, de sorte que la température dans toutes les parties du volume est la même. Supposons qu'on a introduit dans le cylindre un piston mobile sans perturber l'équilibre établi; ce piston divise le volume gazeux en deux parties (fig. 3, *a*). Dans des conditions d'équilibre le piston demeurera au repos. Cela signifie qu'en état d'équilibre des deux côtés du piston la température comme la pression sont les mêmes. D'après l'équation (2.4) les grandeurs $n\,(m\overline{v^2}/2)$ sont aussi les mêmes:

$$\left(n\,\frac{m\overline{v^2}}{2}\right)_{\text{à gauche}} = \left(n\,\frac{m\overline{v^2}}{2}\right)_{\text{à droite}}.$$

Maintenant détruisons temporairement l'isolation du cylindre avec le gaz et, après avoir chauffé l'une de ses parties, par exemple, celle qui se trouve à gauche du piston, rétablissons l'isolation. Le gaz dans le cylindre ne se trouve plus en équilibre, la température

T_1 dans la section de gauche est supérieure à celle de la section de droite (fig. 3, *b*). Mais le gaz est isolé et l'établissement de l'équilibre se déclenche spontanément. On verra de plus que le piston commence à se déplacer de gauche à droite. Or cela veut dire qu'un *travail* s'effectue, et de la section de gauche à la section de droite du gaz se transmet donc une *énergie*. Il s'ensuit qu'au cours de l'établissement de l'équilibre thermique ce qui se transmet, c'est de *l'énergie*. Au bout d'un certain temps le mouvement du piston cessera. Mais il s'arrêtera après quelques oscillations à l'endroit où il se trouvait avant l'échauffement de la section de gauche du cylindre. Dans le cylindre avec le gaz un équilibre s'est de nouveau établi. Mais maintenant la température du gaz et sa pression sont évidemment supérieures à celles enregistrées avant l'échauffement.

Puisque le piston s'est arrêté au même endroit où il se trouvait au début, la concentration n des molécules (c'est-à-dire le nombre de molécules dans l'unité de volume) est donc restée la même. Cela signifie que l'échauffement du gaz n'a fait varier que l'énergie cinétique moyenne de ses molécules. Le nivellement des températures se traduit donc par l'égalisation des valeurs de l'énergie cinétique moyenne des molécules des deux côtés du piston. Avec l'établissement de l'équilibre, de l'énergie est transmise d'une partie du gaz à l'autre, toutefois ce n'est pas l'énergie de tout le gaz dans son ensemble qui est nivelée mais l'énergie cinétique moyenne rapportée à une molécule. C'est précisément l'énergie cinétique moyenne qui se conduit comme une température.

Ces deux grandeurs ont aussi ceci de commun que l'énergie cinétique moyenne, de même que la température, est une grandeur non additive ; elle est la même pour tout le gaz et pour n'importe laquelle de ses parties (contenant un nombre suffisamment grand de molécules). Quant à l'énergie de tout le gaz, grandeur évidemment additive, elle s'obtient en sommant des énergies de ses parties.

Il ne faut pas croire que les raisonnements produits ne s'appliquent qu'au cas d'un gaz divisé dans le cylindre en deux parties par le piston. Sans piston aussi, les molécules auraient échangé dans les collisions leur énergie qui passerait de la partie plus chaude à la partie qui l'est moins et, partant, l'énergie cinétique moyenne des molécules s'égaliserait. Le piston ne fait que rendre apparente la transmission de l'énergie, car son mouvement est lié à l'accomplissement d'un travail.

Les arguments simplifiés, quoique pas très rigoureux, fournis plus haut montrent que la grandeur connue depuis longtemps sous le nom de température est en réalité l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation des molécules. Le fait qu'on a abouti à ce résultat pour le cas d'un gaz parfait ne change rien à l'affaire. Il n'y a aucune raison de croire que ce résultat ne s'applique pas aux corps liquides et solides.

Pour le gaz parfait, il est commode de considérer que la température est égale aux deux tiers de l'énergie cinétique moyenne des molécules, car cela permet de simplifier la formule (2.4) de la pression du gaz. Notons par la lettre Θ la température ainsi définie et l'on peut écrire:

$$\frac{2}{3}\frac{m\overline{v^2}}{2} = \Theta.$$

Alors l'équation (2.4) prend la forme simple:

$$p = n\Theta.$$

Avec cette définition de la température, cette dernière doit évidemment se mesurer en unités d'énergie (dans le système SI, en joules, dans le système CGS, en ergs). Mais l'utilisation pratique de cette unité est incommode. Même une unité d'énergie aussi petite que l'erg s'est révélée trop grande pour servir d'unité de mesure de la température. En l'utilisant, on exprimerait les températures habituellement rencontrées par des nombres infiniment petits. Par exemple, la température de la glace fondante serait égale à $5{,}65 \cdot 10^{-14}$ erg. De plus, la mesure de la température exprimée en ergs se heurterait à de grandes difficultés.

C'est pour cette raison ainsi que du fait que cette grandeur de la température était utilisée bien avant le développement de la représentation moléculaire et cinétique qui a éclairci le sens réel de la température, cette dernière est toujours mesurée en anciennes unités, les degrés, malgré le caractère arbitraire de cette unité.

Toutefois, si l'on mesure la température en degrés, il est nécessaire d'introduire un coefficient correspondant permettant de traduire des unités d'énergie en degrés. On a pris l'habitude de le désigner par la lettre k. La liaison entre la température T mesurée en degrés et l'énergie cinétique moyenne est alors exprimée par l'égalité:

$$\frac{2}{3}\frac{m\overline{v^2}}{2} = kT;$$

d'où

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT. \qquad (3.1)$$

Rappelons que la formule (3.1) se rapporte à une molécule qu'on a convenu d'assimiler à un point. Son énergie cinétique est l'énergie cinétique du mouvement de *translation*, dont la vitesse peut être développée en trois composantes. Vu l'ordre chaotique du mouvement moléculaire, on peut admettre que l'énergie de la molécule se répartit uniformément suivant les trois composantes de la vitesse, de sorte que sur chacune d'elles tombe une énergie de $1/2\ kT$.

Le facteur k exprimant le rapport entre l'unité d'énergie et l'unité de température exprimée en kelvins est appelé *constante*

de Boltzmann. Il va de soi que son expression numérique doit être établie expérimentalement. Vu l'importance particulière de cette constante, elle fut déterminée par plusieurs méthodes. Donnons son expression la plus précise actuellement. Dans le système SI

$$k = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}.$$

En unités CGS

$$k = 1{,}380662 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg/K}.$$

Il s'ensuit de la formule (3.1) que le zéro de température est une température pour laquelle l'énergie cinétique moyenne des mouvements désordonnés des molécules est nulle, c'est-à-dire la température à laquelle le mouvement chaotique des molécules s'arrête. C'est le zéro absolu, le point de départ des repérages de la température absolue, dont on a parlé plus haut.

Il découle également de la formule (3.1) qu'il ne peut exister de températures négatives, car l'énergie cinétique est une grandeur essentiellement positive. Néanmoins, comme on le verra plus bas au ch. VI, il est possible d'introduire de façon formelle pour des systèmes déterminés la notion de température négative. Il est vrai que dans ce cas on ne pourra toutefois affirmer que ces températures sont inférieures au zéro absolu et qu'elles se rapportent à un état équilibré du système.

Etant donné que la température se définit par l'énergie *moyenne* du mouvement des molécules, c'est donc une grandeur, comme la pression, statistique. On ne peut parler de la « température » d'une ou de plusieurs molécules, de la température des molécules « chaudes » ou « froides ». C'est également un contresens que de parler, par exemple, de la température du gaz de l'espace cosmique, car le nombre de molécules dans l'unité de volume y est si faible qu'elles ne peuvent former un gaz dans le sens habituel du terme et on ne peut parler dans ce cas de l'énergie moyenne du mouvement des molécules.

L'énergie liée au mouvement chaotique des particules de gaz est très petite. D'après la formule (3.1) ainsi que de la valeur citée de la constante de Boltzmann, il découle qu'à la température de 1 K correspond une énergie égale à $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J. A la température la plus basse atteinte actuellement (de l'ordre de 10^{-6} K) correspond une énergie moyenne des molécules d'environ 10^{-29} joule. Même à la température la plus élevée atteinte artificiellement (de l'ordre de 100 millions de degrés, qui est celle de l'explosion d'une bombe nucléaire) il correspond une énergie de particules infime $\sim 10^{-15}$ joule.

Vu que la température joue un rôle très important en physique et en technique, elle appartient, comme la longueur, la masse et le temps, au nombre des grandeurs fondamentales du système SI, tandis que l'unité de température, le kelvin, fait partie des unités fonda-

mentales de ce système (la dimension de la température est désignée par la lettre Θ).

Dans le système SI l'unité de température (le kelvin) s'établit non pas sur la base de l'intervalle de température entre le trait zéro (température de la glace fondante) et le trait cent (température de l'eau en ébullition), mais sur la base de l'intervalle « zéro absolu — point triple de l'eau ». Le point triple de l'eau est la température à laquelle l'eau, la vapeur d'eau et la glace se trouvent en équilibre (voir § 130). La température attribuée au point triple de l'eau est 273,16 K (juste).

Ainsi donc, 1 *kelvin est égal* à 1/273,16 *partie de l'intervalle de température allant de la température du zéro absolu à celle du point triple de l'eau.*

Comme la température du point triple de l'eau est égale à 0,01 °C, les dimensions du degré dans les échelles de Celsius et de Kelvin sont donc les mêmes et, partant, toute température peut être exprimée en degrés Celsius (°C) et en degrés kelvins (K).

§ 4. Equation d'état du gaz parfait

L'interprétation moléculaire et cinétique développée plus haut ainsi que les équations obtenues sur sa base permettent de trouver les relations qui lient entre elles les grandeurs définissant l'état du gaz. Ces grandeurs sont: la pression p à laquelle est soumis le gaz, sa température T et le volume V que remplit une masse déterminée du gaz. On les appelle *paramètres d'état* du gaz.

Les trois grandeurs mentionnées ne sont pas indépendantes. Chacune d'elles est fonction des deux autres. L'équation liant ces trois grandeurs — la pression, le volume et la température du gaz d'une masse donnée — est dite *équation d'état* et peut, sous forme générale, être écrite ainsi:

$$p = f(V, T).$$

Cela veut dire que l'état du gaz se détermine par deux paramètres seulement (par exemple, par la pression et le volume, par la pression et la température ou enfin, par le volume et la température), le troisième paramètre se détermine de façon univoque par les deux autres. Si l'équation d'état est connue sous une forme explicite, on peut alors calculer le paramètre que l'on veut connaissant les deux autres.

Pour l'étude de différents processus dans les gaz (et non seulement dans les gaz), il est commode d'utiliser les représentations graphiques de l'équation d'état en forme de courbes de dépendance de l'un des paramètres de l'autre, le troisième paramètre étant donné et restant constant. C'est ainsi que pour une température constante donnée, la dépendance de la pression du gaz de son volume a l'as-

pect représenté sur la figure 4, où chaque courbe correspond à une température différente : plus la température est élevée, plus la courbe de la figure occupe une place élevée. L'état du gaz sur un tel graphique est représenté par un point. Quant à la courbe de dépendance d'un paramètre de l'autre, elle traduit la variation de l'état appelée processus dans le gaz. C'est ainsi, par exemple, les courbes de la figure 4 représentent le processus de dilatation ou de compression du gaz maintenu à une température constante donnée.

On utilisera dans la suite largement ces graphiques pour l'étude de différents processus dans les systèmes moléculaires.

Pour des gaz parfaits, l'équation d'état s'obtient facilement à

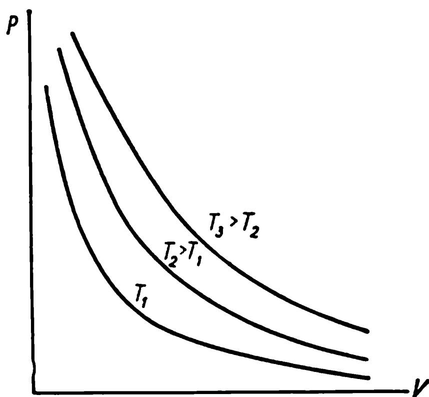


Fig. 4.

partir des équations de la théorie cinétique (2.4) et (3.1).

En effet, en portant dans l'équation (2.4) à la place de l'énergie cinétique moyenne des molécules son expression tirée de l'équation (3.1), il vient

$$p = nkT. \tag{4.1}$$

Si dans le volume V est contenu N particules, alors $n = N/V$; portant cette expression dans (4.1), il vient :

$$pV = NkT. \tag{4.2}$$

Dans cette équation entrent les trois paramètres d'état et elle constitue l'équation d'état des gaz parfaits.

Elle doit toutefois être modifiée de sorte qu'au lieu du nombre de particules N, inaccessible à la mesure directe, y figure la masse M du gaz, facilement mesurable. Pour effectuer cette transformation, profitons de la notion de *gramme-molécule* ou de *mole*. Rappelons qu'on entend par mole la quantité de substance dont la masse expri-

mée en grammes est égale à la masse moléculaire relative de la substance (quelquefois on dit: au poids moléculaire). Cette unité particulière de la quantité de matière se caractérise, comme on le sait, par le fait remarquable que la mole de toute substance contient le même nombre de molécules. En effet, si l'on désigne les masses relatives de deux substances quelconques par μ_1 et μ_2 et les masses des molécules de ces substances par m_1 et m_2, on peut alors écrire les égalités évidentes suivantes:

$$\mu_1 = m_1 N_1, \quad \mu_2 = m_2 N_2, \tag{4.3}$$

où N_1 et N_2 sont les nombres de particules contenues dans les moles de ces substances. Vu que de la définition même de la masse relative il s'ensuit que $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{m_1}{m_2}$, en divisant la première égalité de (4.3) par la seconde, on obtient alors que $N_1 = N_2$, autrement dit que la mole de toute substance contient le même nombre de molécules.

Le nombre de particules contenues dans la mole, le même pour toutes les substances, est appelé *nombre d'Avogadro*. On le notera par N_0. On peut donc définir la mole comme une unité d'une grandeur particulière, la quantité de matière:

la mole est la quantité de matière contenant un nombre de molécules ou d'autres particules (par exemple, d'atomes, si la substance est constituée d'atomes) *égale au nombre d'Avogadro.*

Si l'on divise le nombre de molécules N contenues dans la masse donnée de gaz par le nombre d'Avogadro N_0, on obtiendra le nombre de moles de cette masse de gaz. Mais la même quantité peut être obtenue en divisant la masse M du gaz par sa masse relative μ, de sorte que

$$\frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_0}, \quad \text{d'où} \quad N = \frac{M}{\mu} N_0.$$

Portons cette expression de N dans la formule (4.2). L'équation d'état prendra alors la forme:

$$pV = \frac{M}{\mu} N_0 kT. \tag{4.4}$$

Cette équation contient deux constantes universelles: le nombre d'Avogadro N_0 et la constante de Boltzmann k. Connaissant l'une d'elles, par exemple la constante de Boltzmann, la seconde (le nombre d'Avogadro) se détermine au moyen de simples expériences en se servant de l'équation (4.4) elle-même. Pour cela il suffit de prendre un gaz quelconque dont on connaît la masse relative μ et en remplir un vase de volume connu V, de mesurer la pression p de ce gaz et sa température T et de déterminer sa masse M en pesant le vase vide (pompé à vide) et le vase rempli de gaz. Le nombre d'Avogadro N_0 s'est avéré égal à $6{,}02 \cdot 10^{23}$ mole^{-1}.

La valeur la plus précise connue actuellement du nombre d'Avogadro est :

$$N_0 = 6{,}0220943 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}.$$

Le produit des constantes universelles N_0k est évidemment aussi une constante universelle. Elle a reçu le nom de *constante universelle des gaz* et est habitullement désignée par la lettre R ;

$$R = N_0k \approx 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} =$$
$$= 8{,}31 \text{ J/mole} \cdot \text{K} = 8{,}31 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} \cdot \text{K}.$$

(La valeur exacte est : $R = 8{,}31441$ J/mole·K.)

En remplaçant dans l'équation (4.4) N_0k par la constante universelle des gaz R, il vient

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \qquad (4.5)$$

Représentée sous cette forme, l'équation d'état du gaz parfait est souvent appelée *équation de Clapeyron-Mendéléïev*. La grandeur M/μ entrant dans cette équation est le nombre de moles dans la masse considérée du gaz. Pour une mole de gaz, c'est-à-dire pour le cas où $M = \mu$, l'équation (4.5) prend la forme :

$$pV = RT. \qquad (4.6)$$

§ 5. Lois des gaz parfaits

Les lois régissant le comportement des gaz, connues depuis longtemps, ont été, en leur temps, découvertes de façon expérimentale (la loi de Boyle — Mariotte a été établie encore au XVIIe s.). Il n'est pas difficile de s'apercevoir que toutes ces lois peuvent être déduites des équations de la théorie cinétique des gaz mentionnées ci-dessus.

Loi de Boyle — Mariotte. Examinons le gaz dans les conditions quand sa température est maintenue constante (ces conditions sont dites *isothermes*). Si dans l'équation d'état (4.5) on pose $T = \text{const}$, il deviendra clair que le second membre de l'équation se transforme en une grandeur constante, de sorte que

$$pV = \text{const}. \qquad (5.1)$$

Cette formule, qu'on appelle *équation de l'isotherme*, exprime justement la loi de Boyle — Mariotte d'après laquelle, à température constante, la compression et la dilatation d'un gaz, c'est-à-dire la variation de son volume, s'accompagne d'une telle variation de pression que le produit de la pression par le volume reste une grandeur constante. La dépendence de p de V exprimée graphiquement pour des températures différentes est donnee à la figure 4. Il s'en-

suit de la formule (5.1) que ces courbes, appelées isothermes, constituent des hyperboles.

La loi de Boyle — Mariotte montre comment varie la pression du gaz avec la variation de son volume à température constante et, évidemment, pour une masse invariable.

Compressibilité du gaz parfait. Coefficient de compressibilité isotherme. La propriété du gaz, comme de tout autre corps, de varier la pression si son volume varie est appelée *compressibilité*. Si la variation de volume s'effectue de manière que la température du gaz ne varie pas, la compressibilité se caractérise alors par un *coefficient de compressibilité isotherme* χ qui se définit comme la variation *relative* du volume entraînant une variation de pression d'une unité. Il est évident que

$$\chi=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dp}\right)_T, \tag{5.2}$$

dV est ici la variation de volume du gaz entraînant une variation de pression de la grandeur dp; V est le volume primitif (on appelle variation relative d'une grandeur quelconque le rapport de cette variation à sa valeur primitive). L'indice T affectant la dérivée indique qu'elle est prise pour T = const.

Il est facile de calculer la valeur de χ pour un gaz parfait. De l'équation d'état (4.5), on obtient:

$$d(pV)=V\,dp+p\,dV=0 \qquad \left(\frac{M}{\mu}RT=\text{const}\right).$$

D'où

$$\chi=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dp}\right)_T=-\frac{1}{p}. \tag{5.3}$$

Le signe moins signifie que l'*augmentation* de volume s'accompagne d'une *diminution* de pression.

Le coefficient de compressibilité isotherme d'un gaz parfait est donc égal à l'inverse de sa pression, et est exprimé dans le système SI en unités m^2/N et dans le système CGS en unités cm^2/dyn.

Avec l'accroissement de la pression la grandeur χ diminue évidemment, car plus la pression est grande moins le gaz a de possibilités de se comprimer davantage.

Loi de Gay-Lussac. Supposons maintenant que le gaz se trouve dans des conditions quand sa pression p est maintenue constante, mais sa température varie. Ces conditions peuvent être réalisées en plaçant le gaz dans un cylindre bouché par un piston mobile (fig. 5). Dans ce cylindre les variations de température provoquent un déplacement du piston et une variation du volume. Quant à la pression, elle reste constante.

De l'équation d'état (4.5) il s'ensuit que dans ce cas c'est le rapport du volume de gaz à sa température qui reste constant :

$$\frac{V}{T}=\frac{M}{\mu}\frac{R}{p}=\text{const.} \tag{5.4}$$

Cette équation, appelée *équation de l'isobare* (le processus se déroulant à pression constante est dit *isobare*), exprime la loi bien connue de Gay-Lussac (quelquefois cette loi est appelée, d'ailleurs sans raison fondée, loi de Charles).

Le graphique de l'isobare $V=f(T)$, comme cela ressort de (5.4), a la forme d'une droite émanant de l'origine des coordonnées.

Coefficient de dilatation volumétrique du gaz à pression constante. Le coefficient de dilatation volumétrique α peut être présenté sous une forme analogue au coefficient de compressibilité :

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \tag{5.5}$$

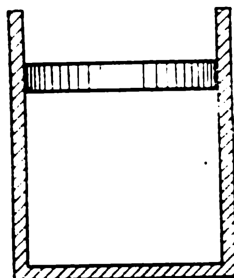


Fig. 5.

De l'équation d'état (4.5) il s'ensuit que $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p=\frac{M}{\mu}\frac{R}{p}$, d'où

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p=\frac{1}{T},$$

autrement dit le coefficient de dilatation volumétrique du gaz parfait est égal à l'inverse de la température absolue. A 0 °C, par exemple, il est égal à $1/273\ K^{-1}$.

Transformation isochore. Quand le gaz se trouve dans les conditions où son volume est maintenu constant (les processus se déroulant dans ces conditions sont ceux des *transformations isochores*), la variation de la pression du gaz avec la variation de la température, comme il s'ensuit de l'équation d'état (4.5), se réalise alors de la sorte que le rapport p/T reste constant :

$$\frac{p}{T}=\frac{M}{\mu}\frac{R}{V}=\text{const.} \tag{5.6}$$

Cette assertion n'est pas toutefois une loi de la nature. L'échelle de température d'un gaz parfait s'établit précisément en se fondant sur l'hypothèse que p/T = const (voir § 3). Aussi la preuve expérimentale de cette « loi » n'aboutit-elle qu'à ce résultat.

Loi d'Avogadro. Il s'ensuit de l'équation d'état du gaz parfait une loi, dite d'Avogadro, d'après laquelle *dans les mêmes conditions de pression et de température des volumes égaux de gaz contiennent un nombre égal de molécules.* En effet, soient deux volumes égaux de

gaz différents se trouvant dans les mêmes conditions de pression et de température. Pour chacun d'eux il est possible d'écrire l'équation d'état sous la forme (4.2):

$$pV = N_1kT, \quad pV = N_2kT,$$

où N_1 et N_2 sont les nombres de molécules dans chaque volume. Il s'ensuit directement de ces deux égalités que

$$N_1 = N_2.$$

C'est ce que traduit la loi d'Avogadro.

De cette loi il découle évidemment que, réciproquement, des gaz différents, mais contenant le même nombre de molécules rempliront des volumes identiques dans les mêmes conditions de pression et de température. Aussi la mole de tout gaz, dans ces conditions de pression et de température, occupe-t-elle le même volume. En particulier, à la température de 0 °C (273,15 K) et à la pression de 1 atm ($1{,}01\cdot10^5$ N/m²) la mole de tout gaz remplit un volume

$$V_0 = \frac{RT}{p} \approx \frac{8{,}31\cdot273}{1{,}01\cdot10^5} \approx 2{,}24\cdot10^{-2}\ \text{m}^3/\text{mol}.$$

La valeur précise est: $V_0 = 2{,}2241383\cdot10^{-2}$ m³/mol.

Il est également facile de calculer le nombre n_0 de molécules dans 1 m³ à ces conditions (dites normales):

$$n_0 = \frac{N_0}{V_0} = \frac{6{,}02\cdot10^{23}}{2{,}24\cdot10^{-2}} = 2{,}7\cdot10^{25}\ \text{m}^{-3}.$$

Ce nombre est appelé *nombre de Loschmidt*.

Loi de Dalton. Soit un mélange de gaz différents en état d'équilibre thermique remplissant un récipient de volume V et ne réagissant pas chimiquement entre eux. Pour ce mélange l'équation d'état prend la forme

$$pV = (N_1 + N_2 + N_3 + \ldots)\ kT,$$

où N_1, N_2, N_3, ... sont les nombres de molécules des composants correspondants du mélange. Il est évident que

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = N,$$

où N est le nombre total de molécules dans le récipient.

La pression du gaz est:

$$p = \frac{N_1}{V}\,kT + \frac{N_2}{V}\,kT + \frac{N_3}{V}\,kT + \ldots$$

Cette expression montre que chaque groupe de molécules exerce une pression qui ne dépend pas de la pression exercée par les autres molécules. C'est la conséquence du fait que dans un gaz parfait il

n'y a pas d'interaction entre les molécules, ces dernières « ignorant » l'existence des autres molécules. Les expressions

$$\frac{N_1}{V}kT = p_1, \quad \frac{N_2}{V}kT = p_2, \quad \frac{N_3}{V}kT = p_3, \ldots$$

sont des pressions de chacun des composants du mélange remplissant le volume V, autrement dit p_1, p_2, p_3, . . . sont les pressions *partielles* des composants du mélange. Rappelons que la pression partielle d'un gaz quelconque (d'un composant du mélange gazeux) est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait entièrement le volume occupé par tout le mélange.

Donc

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots,$$

c'est-à-dire la pression totale du mélange est obtenue en sommant les pressions partielles de ses composants. C'est l'énoncé de la loi de Dalton qui ne s'applique évidemment qu'à des gaz parfaits.

L'expérience montre que pour des pressions assez grandes (de l'ordre de dizaines d'atmosphères), quand les gaz ne peuvent plus être assimilés à des gaz parfaits, on observe des écartements (dans un sens comme dans l'autre) de la loi de Dalton.

En se fondant sur la théorie cinétique des gaz, on est ainsi arrivé à dégager des lois régissant le comportement des gaz, qui ont été obtenues expérimentalement bien longtemps avant le développement de la théorie. Cela permet, dans une certaine mesure, de considérer la théorie comme confirmée par l'expérience et, par suite, sa valabilité prouvée. C'est également une indication que les lois des gaz étudiées ci-dessus ne concernent que les gaz parfaits, ce qui, à proprement parler, était ignoré avant l'apparition de la théorie cinétique des gaz. En effet, l'expérience établit que quand les conditions stipulées pour les gaz parfaits ne sont pas remplies, on observe des écartements des lois régissant les gaz. On peut donc considérer que si le gaz dans son comportement suit rigoureusement les lois des gaz exposées plus haut, ce gaz peut alors être assimilé à un gaz parfait. Aussi appelle-t-on quelquefois gaz parfait un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle — Mariotte et de Gay-Lussac.

§ 6. Vitesses des molécules gazeuses

L'équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz établit la liaison entre l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation des molécules et la température absolue:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Par la même, on définit la vitesse quadratique moyenne des molécules

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \overline{\overline{v}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \qquad (6.1)$$

qui pour le gaz donné (pour une valeur donnée de la masse de la molécule m) ne dépend que de la température. Si l'on multiplie le numérateur et le dénominateur de la fraction sous le radical dans le second membre de l'égalité (6.1) par le nombre d'Avogadro, on aura alors

$$\overline{\overline{v}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \qquad (6.2)$$

car $N_0k = R$ et $N_0m = \mu$. Etant donné que suivant l'équation d'état (4.6) $pV = RT$, où V est le volume occupé par une mole de gaz, l'égalité (6.2) peut être récrite sous la forme :

$$\overline{\overline{v}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \qquad (6.3)$$

où ρ est la densité du gaz, qui est égale à μ/V, c'est-à-dire à la masse de la mole divisée par son volume.

La formule (6.3) montre que la vitesse quadratique moyenne peut se calculer sur la base des données de mesures des grandeurs purement macroscopiques — la pression du gaz et sa densité. Ainsi, par exemple, la densité de l'azote à la pression atmosphérique et à la température de 0 °C est égale à 1,25 kg/m³. La vitesse quadratique moyenne des molécules dans ce cas est

$$\overline{\overline{v}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5}{1{,}25}} \approx 500 \text{ m/s}.$$

La densité de l'hydrogène dans les mêmes conditions est 15 fois inférieure à celle de l'azote. Aussi la vitesse quadratique moyenne des molécules d'hydrogène est-elle presque 4 fois plus grande et est égale à environ 2000 m/s.

Il est intéressant de noter que les vitesses des molécules gazeuses sont très proches de la vitesse du son dans le gaz considéré. Cela tient à ce que les ondes sonores dans le gaz sont véhiculées par les molécules mobiles. Il n'est donc pas étonnant que la vitesse du son c dans le gaz se détermine approximativement par la formule :

$$c = \sqrt{p/\rho}$$

Un grand intérêt présente la détermination expérimentale de la vitesse des molécules gazeuses, car elle permet de définir par la voie expérimentale la valeur de la constante de Boltzmann k dont l'importance pour la théorie cinétique est évidente. La première détermination directe par l'expérience de la vitesse des molécules gazeuses a été réalisée par Stern (1920).

Expérience de Stern. Le schéma de principe (en plan) de l'expérience est donné à la figure 6. La source de particules (dans le cas concerné d'atomes) dont on étudie la vitesse était constituée par un fil de platine L recouvert d'une couche d'argent. Ce fil était entouré de deux diaphragmes cylindriques dans lesquels étaient pratiquées des fentes étroites S_1 et S_2 de façon que le fil et les fentes puissent se trouver dans un même plan vertical. Ce dispositif était placé à l'intérieur d'un cylindre P sur la surface interne duquel, en

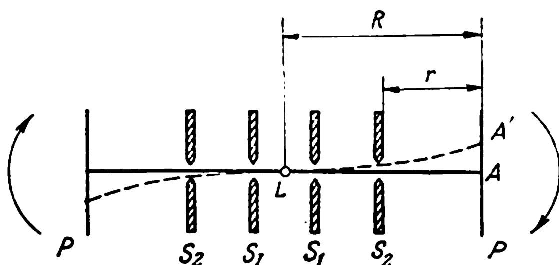


Fig. 6.

face de la fente S_2, se trouvait une cible constituée par une plaque amovible en laiton. Tout ce système était coiffé d'une cloche de pompe créant un vide très poussé ($\sim 10^{-6}$ torr) et pouvait tourner à grande vitesse sur l'axe le long duquel était tendu le fil L.

En faisant passer un courant électrique à travers le fil L, Stern l'échauffait jusqu'à la température à laquelle l'argent s'évaporait de façon sensible (1235 K). Ce faisant, les atomes d'argent, dont les vitesses correspondaient à la température du fil, fuyaient dans toutes les directions. Une partie des atomes traversait les fentes S_1 et S_2 qui découpaient dans le courant d'atomes un mince faisceau bien délimité composé de particules se déplaçant dans une direction sans se heurter mutuellement (ces flux directionnels de molécules portent le nom commun de *faisceaux moléculaires*).

Quand le système est au repos, les atomes d'argent constituant le faisceau se condensent sur la cible à l'endroit désigné sur la figure 6 par la lettre A, où ils forment un trait qui est pour ainsi dire l'image de la fente S_2. Mais si l'on met en rotation l'appareil, les atomes du faisceau frapperont la cible non pas en A mais à l'endroit s'écartant de δ par rapport à A (sur la figure $\delta = AA'$). Les atomes, se mouvant à la vitesse v, franchissent la distance r de la fente S_2 à la cible en un temps $t = r/v$. Or durant ce temps chaque point du cylindre en rotation se déplace de la distance δ égale à $2\pi nRt$, où n est le nombre de tours par seconde effectués par le

cylindre P et R le rayon de ce cylindre:

$$\delta = 2\pi nRt.$$

En substituant dans cette expression à t sa valeur r/v, il vient

$$\delta = \frac{2\pi nRr}{v}. \tag{6.4}$$

Avec la rotation de l'appareil dans le sens contraire le trait se déplacera à la même distance de l'autre côté de A. On a ainsi sur la cible deux traits distants de 2δ. Cela permet d'élever la précision de la mesure de δ.

Après avoir mesuré la distance entre les traits et connaissant n, r et R, on calcule d'après la formule (6.4) la vitesse des atomes v à la température du fil.

Les valeurs de la vitesse des atomes mesurées de la sorte s'avérèrent proches des valeurs calculées d'après la formule (6.1).

La méthode des faisceaux moléculaires, mise au point par Stern, est toujours utilisée pour l'étude de différentes propriétés des particules.

Il est important de noter que dans l'expérience de Stern les traits déplacés sur la cible apparaissaient très larges, étalés et ne constituaient nullement des images de la fente, à la différence du trait étroit et net non déplacé. Il fallait s'y attendre, vu que les vitesses des atomes d'argent s'échappant de la source ne sont pas identiques. Il est évident que les atomes plus rapides heurtent la cible avec un moindre écartement que les atomes plus lents par rapport au point atteint par les atomes quand l'appareil est immobile. La distance 2δ entre les traits est la distance entre les parties de densité de l'argent maximale et qu'atteignait donc un nombre plus grand de molécules.

On peut montrer que la densité maximale sera sur la cible celle des molécules dont la vitesse est d'environ 1,3 fois supérieure à la vitesse quadratique moyenne. Aussi la vitesse v, calculée d'après la formule (6.4), où δ est la demi-distance entre les parties des dépôts d'argent les plus denses, est-elle égale à

$$v \approx 1{,}3\bar{\bar{v}}.$$

Une fois obtenue la valeur de la vitesse quadratique moyenne sur la base de l'expérience de Stern, on peut, utilisant (6.1), déterminer la valeur de la constante de Boltzmann. Les expériences de Stern permettent non seulement de mesurer la vitesse quadratique moyenne mais de déterminer, aussi grossièrement, d'après les dépôts étalés la distribution des molécules en vitesse.

§ 7. Mouvement brownien

Une des preuves les plus probantes de la réalité du mouvement des molécules est fournie par le *mouvement* dit *brownien* découvert en 1827 par le botaniste anglais Brown lors de l'étude d'infimes spores en suspension dans l'eau. Il a observé, au miscroscope de grand grossissement, des spores en mouvement incessant et désordonné qui accomplissaient une sorte de danse fantastique et grotesque.

Des expériences ultérieures montrèrent que ces mouvements n'avaient aucun rapport avec l'origine biologique des particules ou avec des mouvements quelconques du liquide. Ces mouvements accomplissent toutes les particules microscopiques en suspension dans le liquide ou le gaz. Ces mouvements sont propres, par exemple, aux particules de fumée dans l'air immobile. Un tel mouvement désordonné des particules en suspension dans un fluide a reçu le nom de mouvement brownien.

Des études spéciales montrèrent que la nature des mouvements browniens est fonction des propriétés du fluide dans lequel les particules sont en suspension mais est indépendante des propriétés de la substance des particules mêmes. La vitesse du mouvement brownien des particules augmente avec la température et avec la diminution des dimensions des particules.

Ces agitations des particules en suspension s'expliquent facilement si l'on adopte l'hypothèse selon laquelle elles sont la conséquence de chocs subis de la part des molécules en mouvement dans le fluide.

Il est évident que chaque particule brownienne subit des chocs provenant de toutes les directions. Etant donnée l'agitation désordonnée des molécules, on aurait pu s'attendre à ce que le nombre de chocs subis par la particule d'un côté quelconque fût compensé par celui reçu du côté opposé, de sorte que tous les chocs se compensant mutuellement, les particules doivent rester immobiles.

Il en est justement ainsi quand les particules ne sont pas trop petites. Mais quand on a affaire à des particules microscopiques (10^{-4}-10^{-5} cm), la situation devient différente. Du fait que le mouvement des molécules est chaotique, il s'ensuit que le nombre de chocs de directions différentes est *en moyenne* le même. Mais dans un système statistique constitué par le liquide ou le gaz des écarts de la moyenne sont inévitables. De tels écarts des valeurs moyennes des grandeurs quelconques, ayant lieu dans de petits volumes ou durant des laps de temps minimes, sont dénommés *fluctuations.* Si un corps de dimensions ordinaires se trouve dans un fluide, le nombre de chocs qu'il subit de la part des molécules est si grand qu'il est impossible de discerner ni les chocs isolés, ni la prédominance aléatoire des chocs d'une direction par rapport aux chocs

d'une autre direction. Par contre, pour des petites particules, le nombre total de chocs subis est relativement faible et, par suite, la prédominance de chocs d'une direction sur l'autre devient appréciable et c'est précisément à cause de ces fluctuations du nombre de chocs qu'apparaissent ces mouvements erratiques des particules en suspension appelés mouvement brownien.

Il est évident que les mouvements browniens des particules ne sont pas des mouvements moléculaires: on voit non pas le résultat du choc d'une molécule, mais celui de la prédominance des chocs d'une direction sur ceux de la direction opposée. Le mouvement brownien ne permet que de constater de façon évidente l'existence même des agitations désordonnées des molécules.

Ainsi donc, le mouvement brownien s'avère être la conséquence de la diversité aléatoire du nombre de chocs de directions différentes des molécules contre la particule et qui engendre une résultante de direction déterminée. Vu que ces fluctuations sont généralement de courte durée, au bout d'un certain temps bref, une autre résultante prendra une direction différente et modifiera la direction du déplacement de la particule. C'est la raison de la nature chaotique du mouvement brownien observé, traduisant l'aspect désordonné du mouvement moléculaire.

Les explications qualitatives données du mouvement brownien seront complétées par une étude quantitative de ce phénomène. La théorie quantitative de ce mouvement a été, pour la première fois, développée par Einstein et, indépendamment de lui, par Smoloukhovski (1905). On donnera ci-dessous une déduction plus simple que celle proposée par ces auteurs du rapport de base de cette théorie.

Par suite d'une compensation incomplète des chocs moléculaires, la particule brownienne est soumise, comme on l'a vu, à une certaine résultante F sous l'impulsion de laquelle la particule se meut. De plus, la particule est soumise à une force de frottement f due à la viscosité du milieu et dont la direction est opposée à la force F.

A des fins de simplification, supposons que la particule a la forme d'une sphère de rayon a. Alors la force de frottement f peut être exprimée au moyen de la formule de Stokes:

$$f = 6\pi\eta a v,$$

où η est le coefficient de frottement intérieur du fluide, tandis que v est la vitesse dont sont animées les particules. L'équation du mouvement des particules (seconde loi de Newton) prend alors la forme:

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{F} - 6\pi\eta a\dot{\boldsymbol{r}}. \tag{7.1}$$

m est ici la masse de la particule, $\boldsymbol{r}$ son rayon-vecteur par rapport à un système de coordonnées quelconque, $\dot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{v}$ la vitesse de la par-

ticule et F la résultante des forces engendrées par les chocs des particules.

Examinons la projection du rayon-vecteur r sur l'un des axes de coordonnées, par exemple, sur l'axe X. Pour cette composante, on peut récrire l'équation (7.1) sous la forme:

$$m\ddot{x} = F_x - 6\pi\eta a\dot{x}, \tag{7.2}$$

où F_x est la composante de la résultante F suivant l'axe X.

On doit déterminer le déplacement x de la particule brownienne engendré sous l'action des chocs moléculaires. Chaque particule est tout le temps bombardée par les molécules et, partant, modifie la direction de son mouvement. Les différentes particules effectuent des mouvements qui varient en direction et en grandeur. Il est probable que la somme des déplacements de toutes les particules est nulle, car les déplacements ont la même probabilité d'être de signe plus que de signe moins. La valeur moyenne de la projection du déplacement de la particule $\overline{x}$ est donc nulle. Cependant la valeur moyenne du *carré* du déplacement, c'est-à-dire $\overline{x^2}$, ne sera pas nulle, car x^2 ne change pas de signe quand x le modifie. Transformons donc l'équation (7.2) de la sorte qu'elle contienne la grandeur $\overline{x^2}$. Pour cela, multiplions les deux membres de cette équation par x:

$$m\ddot{x}x = xF_x - 6\pi\eta a x\dot{x}. \tag{7.3}$$

Utilisons les identités évidentes:

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2, \quad x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt}.$$

Portant ces expressions dans (7.3), il vient:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -3\pi\eta a\frac{d(x^2)}{dt} + xF_x.$$

Cette égalité se vérifie pour toute particule, et elle est donc valable aussi pour les valeurs moyennes des grandeurs qui y entrent si la moyenne est prise pour un nombre suffisamment grand de particules. On peut donc écrire:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -3\pi\eta a\frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \overline{xF_x},$$

où $\overline{x^2}$ est la valeur moyenne du carré du déplacement de la particule, tandis que $\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$ est la valeur moyenne du carré de sa vitesse. Quant à la valeur moyenne de la grandeur $\overline{xF_x}$ entrant dans l'égalité, elle est égale à zéro, car pour un grand nombre de particules x et F_x acquièrent aussi souvent des valeurs positives et négatives.

L'équation (7.2) prend donc la forme

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\,(\overline{x^2})}{dt^2}-m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=-3\pi\eta a\,\frac{d\,(\overline{x^2})}{dt}. \qquad (7.4)$$

La grandeur $\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$ dans cette équation est la valeur moyenne du carré de la projection de la vitesse sur l'axe X. Vu que le mouvement des particules est absolument chaotique, les valeurs moyennes des carrés de la projection de la vitesse sur les trois axes de coordonnées doivent être égales l'une à l'autre, c'est-à-dire

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2}=\overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}.$$

Il est également évident que la somme de ces grandeurs doit être égale à la valeur moyenne du carré de la vitesse des particules $\overline{v^2}$:

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}+\overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2}+\overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}=\overline{v^2}.$$

Donc

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\frac{1}{3}\,\overline{v^2}.$$

Ainsi donc l'expression cherchée entrant dans (7.4) est égale à:

$$m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\frac{1}{3}\,m\overline{v^2}=\frac{2}{3}\,\frac{m\overline{v^2}}{2}.$$

La grandeur $m\overline{v^2}/2$ est l'énergie cinétique moyenne de la particule brownienne. En entrant en collision avec les molécules du fluide, les particules browniennes échangent l'énergie avec elles et se trouvent en équilibre thermique avec le milieu où elles se meuvent. C'est pourquoi l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation de la particule brownienne doit être égale à l'énergie cinétique moyenne des molécules du fluide, qui, comme on le sait, est égale à $3/2\ kT$:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{3}{2}\,kT,$$

et par suite

$$m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\frac{2}{3}\,\frac{m\overline{v^2}}{2}=kT. \qquad (7.5)$$

Le fait que l'énergie cinétique moyenne de la particule brownienne est égale à $3/2\ kT$ (comme pour une molécule gazeuse!) présente une importance de principe. En effet, l'équation fondamentale (3.1) introduite auparavant est valable pour toutes particules n'interagissant pas entre elles et animées de mouvements désordonnés. Il importe peu que cela soient des molécules imperceptibles à l'œil ou des particules browniennes, beaucoup plus grandes, contenant

des milliards de molécules. Sous l'angle de l'interprétation moléculaire et cinétique, la particule brownienne peut être assimilée à une molécule gigantesque. Aussi l'expression de l'énergie cinétique moyenne de cette particule doit-elle être identique à celle de la molécule. Il va de soi que les vitesses des particules browniennes sont beaucoup plus petites, vu leur grande masse.

Revenons maintenant à l'équation (7.4) et, considérant (7.5), récrivons-la sous la forme :

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2}-kT=-3\pi\eta a\frac{d(\overline{x^2})}{dt}.$$

Cette équation s'intègre facilement. En notant $\frac{d(\overline{x^2})}{dt}=Z$, il vient:

$$\frac{m}{2}\frac{dZ}{dt}-kT=-3\pi\eta aZ,$$

et, après séparation des variables, l'équation se transforme en la forme :

$$\frac{dZ}{Z-\frac{kT}{3\pi\eta a}}=-\frac{6\pi\eta a}{m}\,dt.$$

En intégrant le premier membre de cette équation dans les limites de 0 à Z, et le second membre de 0 à t, il vient :

$$\int_0^Z\frac{dZ}{Z-\frac{kT}{3\pi\eta a}}=-\int_0^t\frac{6\pi\eta a}{m}\,dt,$$

ou

$$\operatorname{Log}\left(Z-\frac{kT}{3\pi\eta a}\right)-\operatorname{Log}\left(-\frac{kT}{3\pi\eta a}\right)=-\frac{6\pi\eta a}{m}t.$$

D'où

$$Z=\frac{kT}{3\pi\eta a}\left(1-e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t}\right)=\frac{d(\overline{x^2})}{dt}.$$

La grandeur $e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t}$, comme on peut s'en convaincre, dans des conditions ordinaires est infiniment petite. En effet, les dimensions des particules browniennes ne dépassent pas 10^{-4} cm, la viscosité du liquide étant habituellement proche de celle de l'eau, c'est-à-dire approximativement égale à 10^{-2} (dans le système CGS). Quant à la densité, elle est de l'ordre de l'unité. Considérant que la masse de la particule m est égale à $\frac{4}{3}\pi a^3\rho$, on s'aperçoit que l'indice de puissance $\frac{6\pi\eta a}{m}t$ est, pour $t > 10^{-5}$ s, tel qu'on peut négliger la gran-

deur $e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t}$. Donc, si l'intervalle de temps séparant deux observations consécutives de la particule brownienne dépasse 10^{-5} s, ce qui d'ailleurs a toujours lieu, on a

$$\frac{d}{dt}(\overline{x^2}) = \frac{kT}{3\pi\eta a}. \tag{7.6}$$

L'équation (7.6) peut être récrite pour les intervalles finaux Δt et les déplacements correspondants $\Delta\overline{x^2}$ sous la forme :

$$\frac{\Delta\overline{x^2}}{\Delta t} = \frac{kT}{3\pi\eta a}, \tag{7.6a}$$

d'où

$$\Delta\overline{x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta a}\Delta t. \tag{7.7}$$

La valeur moyenne du carré du déplacement de la particule brownienne durant le temps Δt le long de l'axe X, ou de tout autre axe, est proportionnelle à ce laps de temps.

La formule (7.7) permet de calculer la valeur moyenne du carré des déplacements, la moyenne étant prise pour toutes les particules participant au phénomène. Mais cette formule est également valable pour la valeur moyenne du carré de plusieurs déplacements successifs d'une particule isolée durant des laps de temps égaux. Pour la mise en évidence expérimentale, il est plus commode d'observer les déplacements d'une seule particule. Ces observations ont été réalisées en 1909 par Perrin.

J. Perrin a observé le mouvement des particules dans un microscope dont l'oculaire était muni d'un réseau de lignes mutuellement perpendiculaires servant de système de coordonnées. En se servant de ce réseau, Perrin y enregistrait les positions successives d'une particule choisie d'avance après des laps de temps déterminés Δt (par exemple, après 30 s). En joignant ensuite les points marquant les positions de la particule sur le réseau, il avait obtenu l'image semblable à celle représentée sur la figure 7. On a représenté sur cette figure les déplacements de la particule ainsi que leurs projections sur l'axe X.

Il faut remarquer que les mouvements de la particule sont beaucoups plus compliqués que l'on peut en juger d'après la figure 7, car on y a enregistré des positions après des laps de temps assez grands (de l'ordre de 30 s). Si l'on diminue ces laps de temps, on constatera que chaque secteur rectiligne du dessin constitue en réalité une trajectoire en zigzag aussi complexe que le dessin même de la figure 7.

Les observations de Perrin lui permirent de mesurer les déplacements Δx et de calculer la valeur moyenne de leurs carrés. Les résultats de ces mesures concordaient très bien avec la formule (7.7);

c'est ainsi que fut confirmée la validité de l'interprétation moléculaire et cinétique du mouvement brownien, comme celle de la théorie moléculaire et cinétique elle-même.

La formule (7.7) peut être utilisée pour la détermination de la constante de Boltzmann k une fois connues les valeurs de la viscosité η du liquide, sa température T et le rayon de la particule a. Les

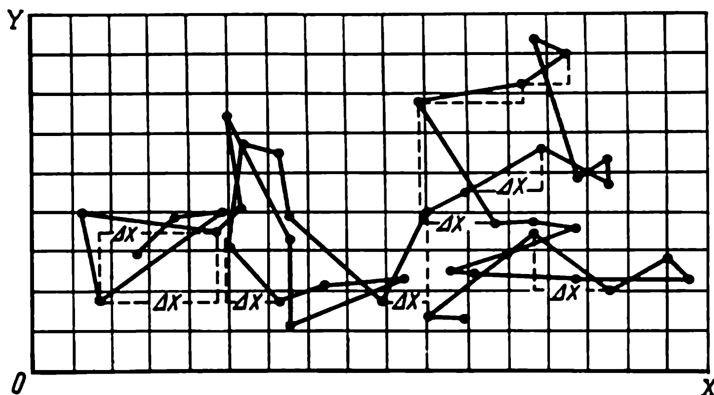


Fig. 7.

valeurs de cette constante, obtenues par Perrin ainsi que par d'autres chercheurs au moyen de ces mesures, se rapprochent de celle indiquée plus haut $k = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ erg/degrés. Notons que Perrin en se servant des données obtenues a déterminé le nombre d'Avogadro suivant la formule $N_0 = R/k$, car la constante R peut être trouvée à partir de l'équation d'état.

Les expériences de Perrin jouèrent un rôle décisif dans le triomphe définitif de la théorie moléculaire et cinétique.

§ 8. Formule barométrique

Les mouvements moléculaires désordonnés conduisent à une répartition uniforme des particules gazeuses dans le volume du vase, de sorte que dans chaque unité de volume est contenu en moyenne le même nombre de particules. A l'état d'équilibre, la pression et la température sont également identiques dans tout le volume. Mais cela n'a lieu qu'au cas où les molécules ne sont pas sollicitées par des forces extérieures. Avec l'apparition de ces forces, les mouvements moléculaires deviennent la cause du singulier comportement des gaz.

Examinons, par exemple, un gaz (l'air) soumis à l'action de la force de pesanteur. Si l'agitation thermique des molécules était ine-

xistante, alors, sous l'action de la pesanteur, elles « tomberaient » toutes sur la Terre et tout l'air s'accumulerait en une fine couche près de la surface terrestre. En cas d'absence de la pesanteur mais de persistance des mouvements moléculaires, les molécules se disperseraient dans l'espace infini. L'atmosphère, l'enveloppe d'air entourant la Terre, doit son existence dans son état actuel à la présence simultanée de l'agitation thermique des molécules et de la force d'attraction vers la Terre. De ce fait il s'établit dans l'atmosphère une répartition déterminée des molécules en altitude. Il s'établit également en fonction de cette répartition des molécules une loi déterminée de variation de la pression du gaz avec l'altitude, qui peut être facilement déterminée.

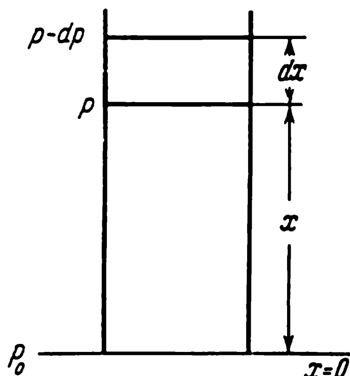


Fig. 8.

Examinons une colonne d'air verticale (fig. 8). Supposons que près de la surface de la Terre, où $x = 0$, la pression soit p_0, tandis qu'à l'altitude x elle soit p. Avec la variation de l'altitude de dx la pression variera de dp. Comme on le sait, la pression d'air à une certaine altitude est égale au poids d'une colonne d'air verticale se trouvant à cette altitude au-dessus d'une aire égale à l'unité. dp est donc égal à la différence des poids des colonnes d'air au-dessus d'une unité de surface aux altitudes x et $x + dx$, c'est-à-dire est égale au poids d'une colonne d'air de hauteur dx et de surface de base d'une unité :

$$dp = -\rho g\, dx,$$

où ρ est la densité de l'air (masse de l'unité de volume) et g, l'accélération de la pesanteur. La densité du gaz ρ est évidemment égale au produit de la masse m de la molécule par leur nombre n contenu dans l'unité de volume :

$$\rho = mn.$$

Or de la théorie cinétique il s'ensuit [formule (4.1)] que $n = p/kT$. Donc $\rho = mp/kT$ et

$$dp = -\frac{mg}{kT}\, p\, dx.$$

Cette équation peut (dans le but de séparation des variables) être récrite sous la forme :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT}\, dx. \qquad (8.1)$$

Si l'on considère que la température est la même à toutes les altitudes (ce qui, en général, n'est pas le cas), en intégrant cette équation, on obtient :

$$\operatorname{Log} p = -\frac{mg}{kT} x + \operatorname{Log} C, \tag{8.1a}$$

où C est la constante d'intégration. De là, on tire

$$p = Ce^{-\frac{mg}{kT}x}. \tag{8.1b}$$

La constante C se détermine à la condition que pour $x = 0$ la pression $p = p_0$. Portant dans l'équation (8.1b) ces valeurs de x et de p, il vient :

$$C = p_0.$$

La dépendance cherchée entre la pression de l'air et l'altitude au-dessus de la surface terrestre prend donc la forme :

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}, \tag{8.2}$$

ou, en considérant que $m = \mu/N_0$ (où μ est la masse moléculaire, c'est-à-dire la masse d'une mole, N_0 le nombre d'Avogadro), il vient :

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT}x}. \tag{8.2a}$$

L'équation (8.2) établissant la loi du décroissement de la pression avec l'altitude est appelée *formule barométrique*. Cette formule montre que la pression du gaz diminue avec l'altitude suivant une loi exponentielle. Cette loi permet d'apprécier l'altitude au-dessus de la Terre par la mesure de la pression à l'altitude considérée et au niveau de la mer (cette dernière, il est vrai, peut être mesurée une seule fois).

Les instruments servant à la mesure de la hauteur des montagnes, de l'altitude de vol des avions, etc. constituent des baromètres spéciaux dont l'échelle est directement graduée en mètres. A ces fins, il est nécessaire d'introduire dans l'équation (8.2) une correction tenant compte de la température qui, comme on le sait, diminue avec l'altitude, tandis que la formule barométrique est obtenue en supposant que la température reste constante à toute altitude.

On peut également, en utilisant la formule barométrique (8.2), déterminer la constante de Boltzmann k, toutefois la précision de cette détermination n'est pas grande, justement à cause de la correction thermométrique.

Vu que la pression du gaz, comme on l'a vu antérieurement, est proportionnelle au nombre de molécules n contenues dans l'unité de volume ($p = nkT$), la formule (8.2) est également l'expression

de la loi du décroissement de la densité des molécules avec l'altitude :

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}; \qquad (8.3)$$

où n et n_0 sont les nombres de molécules dans l'unité de volume aux points de différence d'altitudes égale à x. Cette formule, de même que la formule (8.2a), montre que l'atmosphère de la Terre doit s'étendre à l'infini.

En déduisant la formule barométrique (8.2) ou (8.3), on a supposé que l'accélération de la pesanteur g était constante, c'est-à-dire ne dépendait pas de l'altitude x. C'est pourquoi, en intégrant l'équation (8.1), on a sorti g de sous le signe de l'intégrale. Cette simplification n'est admissible que pour des valeurs de x relativement faibles (de l'ordre de dizaines de kilomètres). Pour des altitudes plus grandes, il faut tenir compte de ce que l'accélération de la pesanteur diminue à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la Terre. En effet, il découle de la loi de l'attraction universelle qu'à la distance r du centre de la Terre l'accélération de la pesanteur est :

$$g(r) = \gamma \frac{M}{r^2} = \gamma \frac{M}{(r_0 + x)^2},$$

où γ est la constante de gravitation (dans le système SI sa valeur est $\gamma = 6{,}67 \cdot 10^{-11}$ N·m²/kg², tandis que dans le système CGS $\gamma = 6{,}67 \cdot 10^{-8}$ dyn·cm²/g²); M est la masse de la Terre et r_0 son rayon. Aussi l'équation (8.1) doit-elle être récrite sous la forme :

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{Mm}{kT} \frac{dx}{(r_0 + x)^2}.$$

Après intégration, il vient :

$$\operatorname{Log} p = \gamma \frac{Mm}{kT} \frac{1}{r_0 + x} + \operatorname{Log} C$$

ou

$$p = C \exp\left(\gamma \frac{Mm}{kT} \frac{1}{r_0 + x}\right) = C \exp\left(\gamma \frac{M}{r_0^2} \frac{m}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right) =$$

$$= C \exp\left(\frac{mg}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right)^{*)}. \qquad (8.4)$$

La constante d'intégration C se détermine à la condition que pour $x = 0$ la pression $p = p_0$. Portant ces valeurs de x et de p dans (8.4), il vient :

$$C = p_0 e^{-\frac{mgr_0}{kT}},$$

---

*) On a utilisé ici la forme d'écriture de la fonction exponentielle e^A, habituelle dans les cas où l'exposant de puissance A est une expression encombrante.

et, en définitive, la dépendance de la pression de l'altitude prend la forme:

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{mgr_0}{kT}\left(1-\frac{r_0}{r_0+x}\right)\right]. \tag{8.5}$$

Il s'ensuit de cette formule une conséquence à première vue paradoxale, que même à l'infini de la Terre, c'est-à-dire pour $x \to \infty$, la pression ne s'annule pas:

$$p_\infty = p_0 e^{-\frac{mgr_0}{kT}}.$$

Cela signifie que l'atmosphère de la Terre (comme d'ailleurs des autres planètes) devrait s'étendre à l'infini et nul part la densité du gaz ne devrait s'annuler. Or comme c'est physiquement impossible (le nombre de molécules est fini, tandis que l'Univers est infini), il faut supposer que l'atmosphère terrestre ne se trouve pas en état d'équilibre. Cet état déséquilibré est dû à la diffusion ininterrompue du gaz de l'atmosphère dans l'espace infini. Ce phénomène n'a pas toutefois abouti (et n'aboutira pas durant des milliards d'années) à la perte par la Terre de son atmosphère, car seule une infime quantité de particules d'air s'échappe de l'enveloppe atmosphérique de la Terre. Mais cet état aurait pu conduire à la perte de l'atmosphère par la Lune au cas où cette dernière en possédait une (pour plus de détail en cette matière voir ci-dessous).

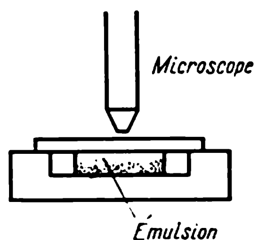


Fig. 9.

Expérience de J. Perrin. La formule (8.3) a été utilisée par Perrin pour la vérification expérimentale de la formule barométrique et pour la détermination de la constante de Boltzmann (ou, ce qui revient au même, du nombre d'Avogadro).

Perrin s'est appuyé sur le fait que de petites particules en suspension peuvent être assimilées, comme l'ont montré ses expériences sur le mouvement brownien, à des molécules de très grandes dimensions qui n'interagissent pas entre elles. Aussi peut-on s'attendre à ce que les particules browniennes se trouvant en suspension dans un liquide et soumises à l'action de la pesanteur se répartiront en hauteur de la même façon que les molécules gazeuses, c'est-à-dire suivant la loi (8.3).

Perrin prépara des émulsions (l'émulsion est constituée de deux liquides non miscibles dont l'un forme des petites gouttelettes en suspension dans l'autre liquide) contenant des particules de dimension presque identique et de forme à peu près sphérique. A l'aide d'un microscope de très faible profondeur de foyer et disposé verticalement (fig. 9), on observa la répartition des particules en suspension

suivant la hauteur. Pour cela, le microscope était focalisé sur des couches d'émulsion se trouvant à des hauteurs (profondeurs) différentes. Dans le champ de vision du microscope tombaient des particules se disposant dans une couche de profondeur de 0,001 mm au plus, tandis que les particules se trouvant au-dessus et au-dessous n'étaient pas visibles. Le nombre de particules tombant dans le champ de vision était faible et ces dernières pouvaient donc être dénombrées. Leur nombre est évidemment proportionnel au nombre de particules n contenues dans l'unité de volume. Les mesures s'effectuaient plusieurs fois et on déterminait la moyenne de nombreuses mesures. Le nombre total de particules dénombrées dans certaines séries d'expériences atteignait plusieurs milliers. Ces mesures montrèrent que la concentration des particules décroissait, en effet, avec la hauteur suivant la loi exponentielle, exprimée par la formule (8.3), dans laquelle on avait toutefois tenu compte de la perte en poids de la particule suivant la loi d'Archimède.

Si la masse de la particule est m, son poids, tenant compte de la poussée d'Archimède, sera égal à:

$$mg\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right),$$

où ρ_0 est la densité de la substance de la particule, et ρ, la densité du liquide au sein duquel elle se trouve en suspension. La formule (8.3) prend donc la forme:

$$n=n_0\exp\left[-\frac{mg\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right)}{kT}x\right]. \tag{8.6}$$

De (8.6) il s'ensuit qu'en calculant le nombre de particules n_1 et n_2 de deux couches x_1 et x_2 se trouvant dans le champ de vision du microscope, il devient alors facile de déterminer la constante de Boltzmann k sur la base du rapport

$$\frac{n_1}{n_2}=\exp\left[-\frac{mg\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right)}{kT}(x_1-x_2)\right], \tag{8.7}$$

si l'on mesure la masse des particules m, leur densité ρ_0, la densité du liquide ρ et la température T. Les deux dernières grandeurs se mesurent par des procédés banals. Il a été difficile, toutefois, de mesurer la masse et la densité des particules de l'émulsion, vu leurs faibles (microscopiques!) dimensions.

La densité de la substance des particules fut mesurée par Perrin par l'évaluation de la masse et du volume de l'émulsion. Pour cela il a d'abord déterminé, par la pesée, la masse de l'eau M_0, remplissant un récipient spécial (le pycnomètre). On en tirait le volume du pycnomètre M_0/ρ_1 (ρ_1 est ici la densité de l'eau). Ensuite on dé-

terminait la masse M de l'émulsion (au sein de l'eau) remplissant le même pycnomètre. Après quoi ce pycnomètre avec l'émulsion était placé dans un four où l'eau était complètement évaporée; on pesait de nouveau le pycnomètre et on déterminait la masse M_2 des particules de l'émulsion. Ces mesures permettaient de déterminer le volume de l'eau contenue dans l'émulsion

$$V_{\text{eau}} = (M_1 - M_2)/\rho_1,$$

le volume des particules de l'émulsion

$$V_{\text{ém}} = \frac{M_0}{\rho_1} - \frac{M_1 - M_2}{\rho_1}$$

et, par conséquent, la densité ρ_0 de la substance des particules:

$$\rho_0 = \frac{M_2}{V_{\text{ém}}} = \frac{M_2\rho_1}{M_0 - M_1 + M_2}.$$

Perrin détermina le rayon de ces particules, qui constituaient des sphères presque régulières, en mesurant la vitesse v de leur chute au sein de l'émulsion introduite dans un tube capillaire. Une sphère de rayon a chutant à la vitesse v dans un liquide de viscosité η est soumise à une force de frottement dirigée verticalement vers le haut et égale à

$$F = 6\pi\eta av.$$

En outre, la sphère qui chute est sollicitée par la poussée d'Archimède dirigée vers le haut et égale à

$$\frac{4}{3}\pi a^3\rho g,$$

où ρ est la densité du liquide, et, évidemment, la force de pesanteur est

$$mg = \frac{4}{3}\pi a^3\rho_0 g,$$

ρ_0 étant la densité de la substance de la sphère. La résultante des deux dernières forces

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_0 - \rho)g$$

entraîne la sphère dans un mouvement d'accélération g dirigée vers le bas ($\rho_0 > \rho$). Mais à mesure que la vitesse de la sphère augmente, la force de frottement F qui la freine s'accroît. Il s'établit donc, en fin de compte, une vitesse de mouvement de la sphère pour laquelle

$$6\pi\eta av = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_0 - \rho)g. \tag{8.8}$$

C'est justement cette vitesse qu'a mesurée Perrin. La formule (8.8) permet de déterminer le rayon de la particule et respectivement sa masse:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho_0 - \rho)}}, \quad m = \frac{4}{3}\pi a^3\rho_0.$$

Ainsi donc, toutes les grandeurs entrant dans (8.7) se prêtent à la mesure.

Après le calcul des logarithmes de (8.7), la formule donnant la constante de Boltzmann k prend la forme:

$$k=\frac{m\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right)g\,(x_2-x_1)}{T\,\mathrm{Log}\,(n_1/n_2)}.$$

La valeur de k obtenue des expériences de Perrin est un peu inférieure à celle adoptée actuellement. Postérieurement, d'autres chercheurs, en se servant de la même méthode, arrivèrent à obtenir une valeur plus précise.

§ 9. Loi de Boltzmann

La formule barométrique (formule de Laplace) obtenue ci-dessus se rapporte au cas où le gaz se trouve soumis à la force de pesanteur. La grandeur mgx de la formule (8.3)

$$n=n_0e^{-\frac{mg}{kT}x}$$

est l'énergie potentielle de la molécule à la hauteur x. On peut donc dire que la formule (8.3) fournit le nombre de particules n, dont l'énergie est $U = mgx$, au cas où le nombre de particules à énergie nulle est n_0 (la hauteur x est estimée à partir de zéro). Il n'y a aucune raison de croire que le comportement du gaz variera de façon importante si, au lieu de la pesanteur, il devient soumis à une autre force, l'expression de l'énergie prenant une autre forme. Si le gaz se trouve dans un champ de forces quelconque, de sorte que ses particules acquièrent une énergie potentielle, le nombre de particules possédant l'énergie donnée U se déterminera alors à partir de la formule

$$n=n_0e^{-\frac{U}{kT}} \tag{9.1}$$

La formule (9.1) est dite *formule de Boltzmann* Elle permet de déterminer la fraction des particules qui dans les conditions d'un équilibre thermique possèdent l'énergie U:

$$\frac{n}{n_0}=e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{9.2}$$

La formule (9.2) montre que la fraction n/n_0 des particules possédant l'énergie donnée U, en plus de cette énergie, ne dépend que de la température. Cela autorise à interpréter la température elle-même de façon quelque peu différente, et notamment, comme une grandeur donnant la distribution des particules en énergie.

Pour une température donnée, la portion des molécules possédant une énergie quelconque U est fonction de la valeur de U, tout en diminuant à mesure que U croît. Cela signifie que la part des molécules possédant une grande énergie est toujours très petite. Plus la température est basse, plus vite n/n_0 diminue avec l'accroissement de U.

§ 10. Notion de probabilité

La loi de Boltzmann, de même que la formule barométrique, présente l'intérêt d'être traitée sous l'angle de la notion de *probabilité*.

Ce terme, à la différence de ceux de « certitude », de « précision », n'est utilisé qu'aux cas où il s'agit d'événements aléatoires, c'est-à-dire dont les conditions de réalisation pour une raison quelconque sont inconnues et qui, de ce fait, ne peuvent être prévues.

En prenant un billet de tramway, on ne peut, en général, dire si son numéro sera pair ou impair. Aussi le fait de l'acquisition du billet au numéro pair peut-il être considéré comme un événement aléatoire. Si l'on acquiert (évidemment pas à la fois) 10 billets, il peut arriver que dans leur nombre on ait trois, six et huit billets qui auront un numéro pair. Mais il peut advenir que parmi ces billets on ne rencontre aucun avec un numéro pair ou, au contraire, qu'on obtienne uniquement des billets pairs.

Toutefois dans cet apparent arbitraire absolu il y a une certaine régularité. Elle consiste dans le fait que si l'on répète l'expérience (l'achat des billets) un nombre de fois suffisamment grand, alors dans la moitié des cas approximativement le billet sorti sera pair. Et plus le nombre de ces « essais » sera grand, plus près de la moitié sera la part de billets au numéro pair. Aussi dit-on dans ce cas que la *probabilité* d'acquisition d'un billet pair est égale à 1/2.

De même, en jetant en l'air un grand nombre de fois une pièce de monnaie, on peut estimer qu'approximativement la moitié des fois elle tombera face. Et la probabilité de l'événement sera d'autant plus grande que le nombre de jetées en l'air sera grand.

Ces expériences, de même que d'autres expériences semblables, permettent d'énoncer la définition suivante de la probabilité : *la probabilité d'un événement est la limite vers laquelle tend le rapport du nombre d'essais conduisant à sa réalisation au nombre total d'essais, ces derniers tendant vers l'infini.*

Si de N essais (ou observations) N' conduisent à la réalisation de l'événement souhaité, la probabilité W de cet événement s'exprime alors par la formule :

$$W = \lim_{N \to \infty} \frac{N'}{N}.$$

Dans le cas examiné des numéros des billets, la probabilité du numéro pair est 1/2. La probabilité du numéro impair est évidemment aussi 1/2. La somme de ces deux probabilités est égale à l'unité. C'est évidemment la probabilité de l'« événement » de tirer un billet de numéro pair ou impair. Mais cet événement est imminent et, par suite, la probabilité égale à l'unité est une certitude. Au contraire, si un certain événement est impossible (par exemple, un billet sans numéro), sa probabilité sera égale à zéro.

Dans l'exemple avec les billets (de même que dans celui du jeu à pile ou face) l'« essai » (l'acquisition du billet) peut conduire à l'un des deux résultats: le numéro du billet peut être soit pair, soit impair et ces deux résultats sont équiprobables. Mais il n'en est pas toujours ainsi. Par exemple, du fait que quand on tire à la cible on n'aboutit qu'à deux résultats, le coup au but et hors but, il ne s'ensuit pas que la probabilité de l'atteinte de la cible est égale à 1/2, car les coups au but et hors but ne sont pas des résultats équiprobables du tir à la cible. Et si l'on effectue un grand nombre de tirs, il est douteux que le rapport des coups au but à celui de leur nombre total soit égal à un demi: pour un tireur habile disposant d'une arme au tir réglé ce rapport peut s'approcher de l'unité, tandis que pour un tireur inexpérimenté il peut différer très peu de zéro. Toutefois quoique la probabilité de chaque possibilité du coup tiré ne soit pas égale à 1/2, leur somme (pour un même tireur) est aussi égale à l'unité: on peut affirmer avec une certitude absolue que le résultat du tir sera soit un coup au but, soit un raté!

Théorème de la somme des probabilités. Examinons maintenant encore un exemple qui nous permettra d'énoncer un des axiomes fondamentaux du calcul des probabilités tout en fournissant une autre définition de la probabilité comme grandeur. Elle nous servira dans la suite de l'exposé.

Soit une boîte qui contient 20 boules de dimension et de poids absolument identiques, dont 5 boules sont blanches et le reste noires. Si maintenant on tire une boule de la boîte, il devient évident, puisque les boules ne diffèrent que de couleur, qu'on a autant de chance de tirer une boule qu'une autre. Pour chaque boule, qu'on aurait voulu marquer d'une façon ou d'une autre, la probabilité d'être tirée de la boîte est évidemment 1/20.

Examinons maintenant la probabilité du tirage d'une boule blanche. Etant donné que la probabilité de tirer une boule quelconque (blanche ou noire) est 1/20, le nombre de boules blanches étant cinq (il nous est indifférent laquelle de ces boules blanches sera tirée), la probabilité cherchée sera par suite égale à la somme des probabilités de toutes les boules blanches:

$$W=\frac{1}{20}+\frac{1}{20}+\frac{1}{20}+\frac{1}{20}+\frac{1}{20}=\frac{5}{20}.$$

Ce résultat est l'expression d'une proposition importante du calcul des probabilités — le théorème de la somme des probabilités qui s'énonce ainsi : *si* W_1, W_2, W_3, *etc. sont les probabilités de plusieurs événements incompatibles, la probabilité de la réalisation de l'un d'eux est alors égale à la somme des probabilités de tous ces événements.*

Autrement dit, la somme des probabilités de plusieurs événements nous fournit la probabilité de la réalisation de l'un des événements, ou de l'autre, ou du troisième, etc., tout en supposant qu'au moins deux de ces événements ne peuvent se réaliser simultanément. Ainsi, dans l'exemple donné 5/20 est la probabilité de tirer une des boules blanches, et comme l'opération de tirage est faite une seule fois, la boule blanche sortie, aucune autre boule ne peut plus être tirée.

L'exemple donné permet d'énoncer une nouvelle définition de la probabilité, différant quelque peu de la précédente. On a abouti à ce que la probabilité de tirer une boule blanche est 5/20. Le chiffre 20 est le nombre de tous les résultats possibles de l'opération d'extraction de la boule, tandis que le chiffre 5 est le nombre de cas (des 20 possibles) favorables à la réalisation de l'événement souhaité — l'apparition de la boule blanche. Cela permet de définir la probabilité de l'événement considéré comme *le rapport du nombre de cas favorables à sa réalisation au nombre de cas possibles, si tous ces cas sont équiprobables.*

Cette définition de la probabilité appartient à Laplace. Elle ne contredit pas, comme on le voit, la définition précédente. Il est seulement important pour la définition donnée de la probabilité que les cas soient également possibles ou équiprobables. C'est justement le cas de l'exemple donné avec les boules.

Dans les applications du calcul des probabilités, en physique on a également affaire à des événements équiprobables.

Revenons maintenant à la formule de la loi de Boltzmann (9.2). Il s'ensuit de ce qu'on vient de dire sur la probabilité que la grandeur n/n_0 dans cette formule a justement la signification d'une probabilité. Car n'importe laquelle des molécules n_0 peut posséder l'énergie potentielle U. Donc n_0 est le nombre total de cas possibles. Or en réalité c'est seulement n molécules qui possèdent l'énergie U. Donc n est le nombre qu'on avait auparavant appelé nombre de cas « favorables ». Aussi le rapport n/n_0 qu'on avait appelé (avec une raison suffisante) proportion de molécules possédant l'énergie U est-il, en même temps, la probabilité pour chacune de n_0 molécules de posséder une telle énergie.

Théorème du produit des probabilités. Il nous reste à exposer encore une proposition importante du calcul des probabilités, le théorème du produit des probabilités. Il se rapporte au cas où il s'agit de déterminer la probabilité d'un événement *composé*, consistant dans la réalisation simultanée de deux ou plusieurs événe-

ments indépendants. Les événements sont dits indépendants si la probabilité de la réalisation de l'un d'eux ne dépend pas de la réalisation ou de la non-réalisation des autres.

En reprenant les exemples antérieurs avec les billets ou le tireur, on peut poser le problème ainsi: quelle est la probabilité pour le tireur qui prend son billet de tramway en allant au champ de tir de sortir un numéro pair, puis de faire le but dès le premier coup? Il va de soi que ces deux événements sont indépendants.

Supposons que pour le tireur donné la probabilité W_1 du coup au but est de 0,8. Cela veut dire que dans 10 visites au champ de tir il fait mouche 8 fois dès le premier coup. Mais c'est seulement dans la moitié des visites qu'il a en même temps la chance de tirer un billet pair, car la probabilité W_2 de tomber sur un numéro pair est 1/2. Par suite, la probabilité cherchée W_{12} de l'événement composé consistant dans la coïncidence du numéro pair et du coup au but est égale au produit des probabilités de chacun d'eux:

$$W_{12} = W_1 W_2 = 0{,}8 \cdot 0{,}5 = 0{,}4.$$

La probabilité de la coïncidence de deux ou de plusieurs événements indépendants est égale au produit des probabilités de chacun d'eux séparément.

Probabilité et valeur moyenne des grandeurs. Aux paragraphes précédents on a à maintes reprises utilisé des moyennes des grandeurs physiques différentes caractérisant le mouvement des molécules: vitesse moyenne, énergie moyenne, etc. On s'est servi de ce procédé de description des systèmes moléculaires parce que pour un grand nombre de particules dont ils sont composés on n'a ni la possibilité ni le besoin de considérer séparément la grandeur se rapportant à chacune d'elles. Comme on l'a vu, l'utilisation des grandeurs moyennes ne nous a pas empêché de dégager des règles suffisamment précises, comme par exemple l'équation d'état d'un gaz parfait.

Il n'est pas difficile de constater que les valeurs moyennes des grandeurs physiques sont en rapport étroit avec la notion de probabilité.

Du fait des mouvements incessants et désordonnés des particules, tout système moléculaire, au bout d'un laps de temps suffisamment grand, doit passer par une série infinie d'états qui se suivent de façon complexe par suite de nombreuses interactions moléculaires. Par chacun de ces états le système considéré passera durant ce long laps de temps plus d'une fois.

Supposons qu'il s'agit de déterminer une certaine grandeur a se rapportant au système ou à une quelconque de ses parties. Pour ce faire, il nous faut procéder (évidemment par la pensée) à de nombreuses observations sur le système à ses différents états. Désignons le nombre de ces observations par N. Il apparaîtra alors que pour N_1

observations (sur N) la grandeur cherchée aura la valeur a_1; N_2 observations donneront pour a la valeur a_2, etc. La valeur moyenne de a est par définition:

$$\bar{a}=\frac{N_1a_1+N_2a_2+N_3a_3+\ldots}{N_1+N_2+N_3+\ldots}=\frac{\sum N_ia_i}{\sum N_i}.$$

Vu que la somme $\Sigma N_i = N_1 + N_2 + \ldots$ est égale au nombre total d'observations N, on a

$$\bar{a}=\frac{N_1}{N}a_1+\frac{N_2}{N}a_2+\ldots=\sum\frac{N_i}{N}a_i.$$

Or N_1/N, c'est-à-dire le quotient du nombre d'observations pour lesquelles la grandeur a a la valeur a_1 au nombre total d'observations N, est la probabilité de cette valeur. De même, N_2/N est la probabilité de ce que la valeur de a est a_2, etc. *La valeur moyenne de la grandeur a est donc égale à la somme des produits de ses valeurs partielles par les probabilités correspondantes*:

$$\bar{a}=W_1a_1+W_2a_2+W_3a_3+\ldots=\sum W_ia_i.$$

On a déjà noté que les lois de la physique moléculaire ont une nature probabiliste, mais elles ne perdent rien pour cela de leurs précision et certitude. C'est la conséquence du fait que pour tout système se trouvant dans des conditions extérieures invariables, les grandeurs physiques qui le décrivent demeurent pratiquement, comme il s'est avéré, constantes et égales à leurs valeurs moyennes. On dit dans ces cas que le système se trouve en état d'équilibre. On examinera plus en détail cette question plus loin.

§ 11. Notion de distribution. Fonction de distribution

Comme on le sait les équations fondamentales de la théorie cinétique des gaz parfaits contiennent l'énergie cinétique moyenne des molécules, qui, à son tour, est fonction de leur vitesse quadratique moyenne. La signification de cette vitesse quadratique moyenne réside dans ce que c'est la vitesse qu'auraient dû avoir toutes les molécules (si les grandeurs de leurs vitesses étaient les mêmes et de directions équiprobables) pour que la pression du gaz soit telle qu'elle est en réalité. Or, en réalité les vitesses des molécules ne sont pas les mêmes et on en avait même tenu compte dans l'établissement de l'équation fondamentale. C'est aussi confirmé par des faits d'expérience.

Ainsi, par exemple, dans les expériences de Stern, dans lesquelles on mesurait la vitesse des molécules, le trait déplacé n'était pas net, mais étalé, car les molécules de vitesses différentes atteignaient la cible en des endroits différents. On en a eu également la confirma-

tion dans la loi de distribution des molécules en altitude dans un champ de pesanteur (formule barométrique), qu'on a étudiée au § 8. Si toutes les molécules avaient la même vitesse, la distribution serait tout autre. En effet, supposons que toutes les molécules se trouvant au voisinage de la surface terrestre possèdent les mêmes vitesses et que leur résultante verticale soit égale à u. Ces molécules s'élèveraient jusqu'à l'altitude x définie par la condition

$$\frac{mu^2}{2} = mgx,$$

autrement dit, jusqu'à l'altitude

$$x = u^2/2g,$$

après quoi elles retourneraient vers la Terre avec l'énergie cinétique initiale, c'est-à-dire qu'elles se conduiraient comme tout corps projeté en l'air. Dans ces conditions, à l'altitude x, l'atmosphère cesserait brusquement d'exister et au-delà de cette limite il n'y aurait plus d'atmosphère. Or l'expérience montre que l'atmosphère ne présente pas de limite nette et sa densité décroît avec l'altitude en conformité avec la formule barométrique. L'hypothèse de l'égalité des vitesses de toutes les molécules contredit donc l'expérience.

Grâce aux mouvements désordonnés des molécules et de leurs interactions mutuelles, les molécules du gaz se distribuent d'une certaine façon entre les vitesses, de sorte qu'il existe parmi elles des molécules très rapides comme des molécules très lentes. Malgré un désordre complet dans le mouvement des molécules, le caractère accidentel des collisions et les modifications des vitesses des molécules qu'elles engendrent, les molécules présentent, en conformité avec la théorie et l'expérience, une distribution des vitesses non pas aléatoire et arbitraire mais parfaitement régulière. La nature de cette distribution n'est perturbée ni par les collisions des molécules ni même par l'action des champs extérieurs. Elle apparaît comme unique et comme la seule possible. Et cela non seulement ne s'oppose à la conception du mouvement désordonné des molécules mais, au contraire, apparaît comme une fonction de ce désordre.

Avant de passer à la déduction de la loi de distribution des molécules entre les vitesses, éclairons l'essence du problème de la distribution. Déterminer la distribution des molécules entre les vitesses, cela semble signifier qu'il s'agit de déterminer le nombre de molécules possédant une vitesse donnée. Or poser ainsi le problème n'a aucun sens, car le nombre probable de molécules possédant de façon précise (au sens mathématique du mot !) la vitesse donnée est égal à zéro. Le nombre des valeurs différentes de la vitesse est infiniment grand. Quant à celui de molécules, il est fini. Aussi le nombre de molécules correspondant à chaque valeur arbitrairement choisie de la vitesse est-il égal à zéro. Le problème doit donc être formulé

de façon différente: combien de molécules (ou quelle partie des molécules) possèdent des vitesses comprises dans un certain intervalle comprenant la vitesse considérée?

C'est justement ainsi que sont généralement posés les problèmes statistiques. Si, par exemple, il s'agit de trouver la distribution de la population d'un pays selon l'âge, cela ne signifie pas qu'on doit déterminer le nombre probable de personnes possédant de façon précise (au sens mathématique) l'âge donné. Cette question n'a pas de sens, car le nombre de variantes d'âge est infiniment grand, tandis que celui d'individus est fini. On ne peut déterminer que le nombre probable de personnes dont l'âge se trouve à l'intérieur d'un certain intervalle des valeurs. Quand dans le langage courant on dit qu'une personne a 18 ans, on ne veut pas dire par là qu'elle a exactement 18 ans, 0 jours, 0 minutes, 0 secondes. On ne fait que constater que son âge est compris dans l'intervalle allant de 18 à 19 ans. De même, quand le Ministère de l'enseignement cherche à établir le nombre d'enfants ayant sept ans, pour pouvoir organiser son travail de l'année scolaire, il ne s'intéresse pas uniquement aux enfants ayant atteint 7 ans exactement le 1-er septembre à 8 heures du matin juste. Il n'a en réalité besoin que de connaître le nombre d'enfants dont l'âge est compris entre sept et huit ans.

Fonction de distribution. En étudiant la distribution des particules entre les vitesses, on recherchera aussi le nombre de particules dont les vitesses (ou les composantes de la vitesse) se situent dans un certain intervalle des valeurs de la vitesse (ou des composantes de la vitesse).

Il est évident que le nombre Δn de particules contenues dans l'unité de volume, dont les vitesses se situent dans un certain intervalle allant de v à $v + \Delta v$, est d'autant plus grand que l'intervalle est important, c'est-à-dire $\Delta n \sim \Delta v$, ou

$$\Delta n = a\Delta v, \tag{11.1}$$

où a est un coefficient de proportionnalité.

Il est aussi clair que Δn dépend également de la vitesse elle-même, car pour des intervalles identiques en grandeur, mais aux valeurs absolues différentes de la vitesse, le nombre de particules ne sera pas le même, comme, par exemple, sera différent le nombre de personnes compris dans les intervalles allant de 99 à 100 ans et de 30 à 31 ans, bien que les dimensions de l'intervalle soient dans les deux cas identiques. Cela signifie que dans la formule (11.1) le coefficient de proportionnalité doit être une fonction de la vitesse:

$$a = f(v).$$

Enfin la grandeur Δn doit être aussi proportionnelle au nombre de particules n contenues dans l'unité de volume. Aussi la formule

donnant Δn doit-elle prendre la forme:

$$\Delta n = nf(v)\Delta v.$$

Habituellement on l'écrit sous la forme:

$$\frac{\Delta n}{n} = f(v)\,\Delta v. \tag{11.2}$$

La grandeur $\frac{\Delta n}{n}$ dans cette formule correspond à la part des particules dans l'unité de volume gazeux dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle allant de v à $v + \Delta v$.

La fonction $f(v)$ est dite *fonction de distribution*. L'objectif visé est justement de trouver la forme de cette fonction. Sa signification apparaît clairement de la formule (11.2). En effet,

$$f(v) = \frac{\Delta n}{n} \quad \text{pour} \quad \Delta v = 1.$$

Autrement dit, la fonction $f(v)$ est égale à la partie des particules comprises dans l'intervalle *unitaire* des vitesses au voisinage de la vitesse v.

En passant à la limite, on peut récrire la formule (11.2) sous la forme

$$\frac{dn}{n} = f(v)\,dv. \tag{11.3}$$

Il s'ensuit de ce qui a été dit sur la probabilité que la grandeur $\frac{dn}{n}$ de la formule (11.3) est une probabilité: c'est la probabilité de ce que toute molécule gazeuse contenue dans l'unité de volume possède une vitesse se situant dans l'intervalle dv voisin de la vitesse v. Quant à la fonction de distribution $f(v)$, on peut lui attribuer le sens de probabilité pour toute molécule gazeuse de posséder dans l'unité de volume du gaz une vitesse comprise dans l'intervalle *unitaire* au voisinage de la vitesse v. On l'appelle pour cela *densité de probabilité*.

La formule barométrique obtenue précédemment est redevable par sa forme au fait que les vitesses des molécules, tout en n'étant pas les mêmes, sont distribuées de façon déterminée entre les vitesses. La nature de cette distribution dépend justement de la forme de la fonction $f(v)$. Utilisant la formule barométrique déjà connue, on déterminera la forme de la fonction de distribution qui établit la dépendance (8.3) de la densité des molécules de l'altitude:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}.$$

Remarquons que la fonction de distribution peut être retrouvée par une autre voie. Ainsi Maxwell l'a obtenue (1859) en s'appuyant

sur des considérations inspirées par le calcul des probabilités. Quant à Boltzmann (1877), il a déduit cette fonction en étudiant les collisions des molécules gazeuses traduisant justement cette distribution. La formule barométrique peut être aussi considérée comme le corollaire de cette formule. Dans notre cas, pour simplifier les calculs, on profitera de la formule barométrique déjà déduite pour établir la loi de distribution.

§ 12. Distribution des molécules suivant les composantes de la vitesse

Soit un récipient contenant du gaz placé dans un espace vide situé au sein d'un champ de pesanteur. A l'intérieur du récipient le gaz se trouve en équilibre et ses molécules sont distribuées de façon quelconque suivant les vitesses. Il s'agit de retrouver cette distribution. Si, à un moment donné, on brise le récipient contenant le gaz, les molécules du gaz se mettront alors à se mouvoir dans toutes les directions, y compris, en particulier, le sens ascendant, à l'encontre de la pesanteur. La présence de la pesanteur nous aidera justement à trouver la distribution qui existait dans le récipient avant qu'il fût brisé.

Dirigeons l'un des axes de coordonnées, par exemple l'axe Z, suivant la verticale en plaçant l'origine des lectures au point où se trouve le récipient. Il est clair que la pesanteur n'agit que sur la composante z de la vitesse des molécules, de sorte qu'on recherchera la distribution des molécules non pas suivant les vitesses, mais suivant les valeurs de la composante de la vitesse v_z.

Le mouvement des molécules vers le haut suivant l'axe Z s'accompagne de la diminution de la composante z de leur vitesse. Si, par exemple, une certaine molécule, à une certaine hauteur initiale z_0, avait pour composante v_{z0}, alors à la hauteur z se justifierait la relation du principe de la conservation de l'énergie:

$$\frac{mv_{z0}^2}{2} = \frac{mv_z^2}{2} + mgz, \tag{12.1}$$

où v_z est la valeur de la composante z de la vitesse à la hauteur z. Il est évident que les molécules dont l'énergie cinétique $\frac{mv_{z0}^2}{2} \leqslant mgz$ ne peuvent monter à une hauteur supérieure à z. Pour ces molécules le point de montée maximum z est conditionné par l'égalité $z = v_{z0}^2/2g$. A cette hauteur, v_z devient nul pour ces molécules, après quoi elles commencent à tomber en s'accélérant comme tout corps jeté verticalement vers le haut.

5*

Choisissons à une certaine hauteur arbitraire z une couche gazeuse de hauteur dz et de surface de base égale à l'unité (fig. 10). Cette couche gazeuse est constituée de molécules en mouvement. Ce sont les molécules qui la traverse de bas en haut et de haut en bas (rappelons qu'on ne s'intéresse qu'aux composantes des vitesses des molécules suivant l'axe Z). La différence entre les molécules ascendantes et descendantes réside dans le fait que les molécules ascendantes ont des composantes z au module dépassant obligatoirement la valeur $\sqrt{2gz}$, tandis que les molécules descendantes ont des composantes z de la vitesse aux valeurs quelconques de 0 à ∞.

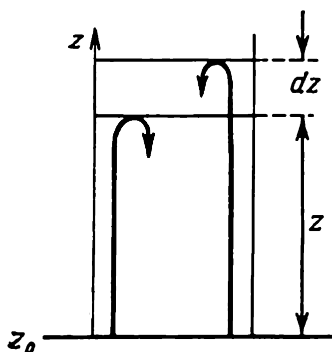


Fig. 10.

Dans les conditions d'équilibre, quand le nombre de molécules dans la couche est constant, le nombre de molécules descendantes doit être égal à celui des molécules ascendantes.

A la hauteur z_0, le nombre de molécules dans l'unité de volume à composantes z, comprises dans l'intervalle de v_{z0} à $v_{z0} + dv_{z0}$, se détermine par l'égalité

$$dn_{z0} = n_{z0} f(v_{z0})\, dv_{z0}.$$

En l'unité de temps la couche isolée à la hauteur z est traversée par $n_{z0} v_{z0} f(v_{z0})\, dv_{z0}$ molécules semblables (voir p. 23). Le nombre total de molécules traversant la couche de bas en haut (désignons ce nombre par $N_\uparrow$) est égal à

$$N_\uparrow = \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} n_{z0} v_{z0} f(v_{z0})\, dv_{z0} = n_{z0} \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} v_{z0} f(v_{z0})\, dv_{z0}.$$

De façon identique, on trouvera le nombre de molécules traversant la couche de haut en bas ($N_\downarrow$) qui est égal à

$$N_\downarrow = \int_{0}^{\infty} n_z v_z f(v_z)\, dv_z = n_z \int_{0}^{\infty} v_z f(v_z)\, dv_z.$$

En cas d'équilibre, comme il a été indiqué, $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ doivent être mutuellement égaux

$$n_{z0} \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} f(v_{z0})\, v_{z0}\, dv_{z0} = n_z \int_{0}^{\infty} f(v_z)\, v_z\, dv_z.$$

En divisant les deux membres de cette égalité par n_{z0} et en tenant compte de ce que selon la formule barométrique $\frac{n_z}{n_{z0}} = e^{-\frac{mgz}{kT}}$, on obtient :

$$\int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} f(v_{z0})\, v_{z0}\, dv_{z0} = e^{-\frac{mgz}{kT}} \int_{0}^{\infty} f(v_z)\, v_z\, dv_z. \qquad (12.2)$$

Sur la base du principe de la conservation de l'énergie (12.1), on obtient en dérivant (en tenant compte que z est fixé) :

$$v_{z0}\, dv_{z0} = v_z\, dv_z.$$

Substituons sous l'intégrale dans le premier membre de l'égalité (12.2) à la valeur $v_{z0}\, dv_{z0}$ la valeur qui lui est égale $v_z\, dv_z$. Il faut avec cela remplacer la limite inférieure de l'intégrale par zéro, de sorte que

$$\int_{0}^{\infty} f(v_{z0})\, v_z\, dv_z = e^{-\frac{mgz}{kT}} \int_{0}^{\infty} f(v_z)\, v_z\, dv_z.$$

Il s'ensuit que $f(v_{z0}) = f(v_z)\, e^{-\frac{mgz}{kT}}$ ou

$$f(v_z) = f(v_{z0})\, e^{\frac{mgz}{kT}}. \qquad (12.3)$$

Ayant en vue la formule du principe de la conservation de l'énergie (12.1), il n'est pas difficile de conclure que l'égalité (12.3) ne se vérifie que si

$$f(v_z) = Ae^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad \text{et} \quad f(v_{z0}) = Ae^{-\frac{mv_{z0}^2}{2kT}},$$

où A est une certaine constante. Pour s'en convaincre, il suffit de porter ces fonctions dans la formule (12.3) en tenant compte de (12.1). Pour toute autre forme de la fonction de distribution, l'équation (12.3) ne concordera pas avec le principe de la conservation de l'énergie.

Bref, la fonction de distribution des molécules suivant les composantes de la vitesse le long de l'axe Z prend la forme

$$f(v_z) = Ae^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}. \qquad (12.4)$$

Le nombre de molécules dans l'unité de volume, dont les composantes z sont comprises dans l'intervalle de v_z à $v_z + dv_z$, s'exprime maintenant par la formule

$$dn = nAe^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_z, \quad \text{ou} \quad \frac{dn}{n} = Ae^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_z.$$

Comme on l'a déjà indiqué, $\frac{dn}{n}$ est la probabilité de ce que la composante z de la vitesse d'une molécule gazeuse quelconque est égale à v_z à dv_z près.

Il reste à définir la constante A entrant dans la fonction de distribution. Pour ce faire, il suffit d'intégrer $\frac{dn}{n}$ sur toutes les valeurs possibles de v_z de $-\infty$ à $+\infty$ *). On obtiendra alors la probabilité de la possession par la molécule gazeuse d'une vitesse avec une valeur quelconque de la composante z. Or cette probabilité est égale à l'unité, car pour toute molécule on peut affirmer avec certitude qu'elle possède une certaine composante z de la vitesse (la valeur $v_z = 0$ vaut aussi bien toute autre valeur!). Donc

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{n} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = 1,$$

d'où

$$A = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \right)^{-1}.$$

Pour calculer cette intégrale, introduisons une nouvelle variable $x^2 = mv_z^2/2kT$. Alors

$$v_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\, x \quad \text{et} \quad dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\, dx.$$

ussi

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

Il est connu que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$. Donc

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

*) Les vitesses possibles des molécules ne s'étendent évidemment pas de $-\infty$ à $+\infty$. La limite naturelle des valeurs de la vitesse des molécules est en tout cas la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s). Aussi peut-il sembler qu'intégrer la fonction exp $(-mv_z^2/2kT)$ sur l'intervalle allant de $-\infty$ à $+\infty$ est une erreur.

En réalité, en fixant ces bornes à l'intégration, on ne commet pas d'erreur. Cela tient à ce que la fonction exp $(-mv_z^2/2kT)$ décroît très rapidement avec l'augmentation de la valeur de v_z. C'est ainsi que déjà pour des valeurs relativement petites de v_z, pour lesquelles $mv_z^2/2kT \approx 5$, la valeur de cette fonction constitue environ 1 % de sa valeur pour $v_z = 0$, à laquelle elle est égale à l'unité.

Quant à la constante A de l'équation (12.4) qui nous intéresse, elle est égale à

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}.$$

L'expression de la fonction de distribution prend alors la forme:

$$f(v_z) = \frac{dn}{n\, dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}. \quad (11.5)$$

Graphiquement cette fonction prend la forme représentée sur la figure 11. Ce graphique montre que la fonction $f(v_z)$ tend vers zéro pour $v_z \to \infty$. Mais la part des molécules à composante z de la vitesse égale à zéro n'est pas nulle. Comme le montre la formule (12.5) et la courbe de la figure 11, la part des molécules à composante z des vitesses se rapprochant de zéro est égale à A (c'est justement la signification physique de cette constante). Avec l'accroissement de la température la part de ces molécules diminue.

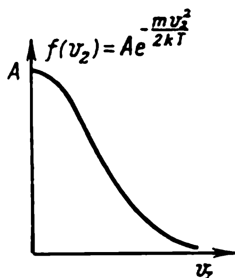


Fig. 11.

La fonction de distribution des molécules suivant la composante de la vitesse a été obtenue en étudiant le gaz dans un champ de pesanteur. Rappelons, toutefois, que cela ne signifie pas que la forme de la distribution des molécules suivant les composantes de la vitesse est en quelque sorte liée à l'action de la pesanteur et que, partant, c'est la force de pesanteur qui est à l'origine de cette distribution. Comme on l'a déjà indiqué, la formule barométrique utilisée pour cette déduction est elle-même une conséquence de la distribution des molécules entre les vitesses. Le rôle de la pesanteur dans la déduction donnée n'a consisté qu'à « révéler » la distribution inhérente au gaz. Le fait que la pesanteur ne joue aucun rôle dans l'établissement de la distribution est traduit par l'absence dans la fonction de la grandeur g caractérisant la pesanteur.

§ 13. Distribution des molécules entre les vitesses

L'expression qu'on vient d'obtenir pour la fonction de distribution des molécules gazeuses suivant la composante z des vitesses

$$\frac{dn_z}{n\, dv_z} = Ae^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

ne peut être le « privilège » de la seule composante z de la vitesse. Il est évident que les expressions identiques doivent définir les

distributions des molécules suivant les autres composantes des vitesses, de sorte qu'on a

$$\frac{dn_x}{n\,dv_x} = Ae^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \qquad \frac{dn_y}{n\,dv_y} = Ae^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}.$$

On peut maintenant trouver aussi la probabilité de ce que la vitesse de la molécule satisfait simultanément à trois conditions:

1) la composante suivant l'axe X se situe dans l'intervalle allant de v_x à $v_x + dv_x$;

2) la composante suivant l'axe Y se trouve dans les limites de v_y à $v_y + dv_y$;

3) la composante suivant l'axe Z se trouve dans les limites de v_z à $v_z + dv_z$.

Les valeurs des composantes de la vitesse suivant chacun des axes de coordonnées sont indépendantes des valeurs des composantes suivant les autres axes. Aussi la probabilité de ce que la vitesse de la molécule satisfasse en même temps aux trois conditions indiquées est-elle une probabilité d'un « événement » composé. Or cette probabilité, comme on le sait, est égale au produit des probabilités de chacun des événements pris isolément. Si l'on note par dn_{xyz} le nombre de molécules dans l'unité de volume du gaz dont les composantes suivant les axes des coordonnées se trouvent dans les limites indiquées plus haut, on peut alors écrire:

$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z,$$

où $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. D'où

$$dn_{xyz} = nA^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

ou

$$dn_{xyz} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z. \qquad (13.1)$$

Cette formule montre combien de molécules, parmi celles contenues dans l'unité de volume du gaz, possèdent des vitesses dont les composantes suivant les axes des coordonnées se trouvent dans les intervalles allant de v_x à $v_x + dv_x$, de v_y à $v_y + dv_y$, de v_z à $v_z + dv_z$, c'est-à-dire se situent dans l'intervalle donné en grandeur et en direction. Cette formule peut être interprétée géométriquement de façon parlante.

Supposons qu'on ait rassemblé toutes les molécules contenues dans l'unité de volume du gaz dont les composantes de la vitesse v sont comprises dans les intervalles indiqués ci-dessus et qu'on leur ait laissé le champ libre. Au bout d'une seconde, elles se retrouveront

à la distance v de la position initiale au sein d'un parallélépipède de côtés dv_x, dv_y et dv_z, c'est-à-dire dans un volume $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$. C'est montré à la figure 12, sur laquelle notre expérience imaginaire est représentée dans un système de coordonnées original sur les axes duquel on a porté les composantes v_x, v_y et v_z. Le nombre de

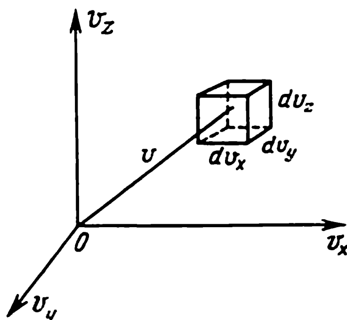


Fig. 12.

molécules rapportées à l'unité de volume de ce parallélépipède (ne pas confondre avec le nombre de molécules dans l'unité de volume du gaz; il s'agit ici de l'unité de volume de l'« espace » des vitesses) est, selon (13.1), égal à

$$\frac{dn_{xyz}}{d\omega} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Cette grandeur est évidemment indépendante de la direction du vecteur vitesse $\boldsymbol{v}$. Aussi est-il facile maintenant de trouver également la fonction de distribution des molécules entre les vitesses indépendamment de leur direction. En effet, si l'on réunit ensemble toutes les molécules de l'unité de volume du gaz dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle allant de v à $v + dv$ suivant toutes les directions, puis si on les laisse échapper, alors, au bout d'une seconde, elles se distribueront uniformément dans une couche sphérique d'épaisseur dv et de rayon v (fig. 13). Cette couche sphérique est la somme de tous les « parallélépipèdes » dont on a parlé ci-dessus. Le nombre de molécules dans l'unité de volume de cette couche (il ne doit pas être de même confondu avec le nombre de molécules en l'unité de volume du gaz) est le même que celui de chaque parallélépipède, c'est-à-dire est défini par la formule (13.1). Quant au nombre de molécules de *toute* la couche, c'est précisément le nombre de molécules de l'unité de volume du gaz dont les vitesses se situent dans l'intervalle de v à $v + dv$.

Ce nombre est évidemment égal à

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, d\Omega,$$

où $d\Omega$ est le volume de la couche sphérique égal à $4\pi v^2\, dv$. Donc

$$dn = 4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, n\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv$$

ou

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv. \tag{13.2}$$

Cette formule est l'expression de la *loi de Maxwell de distribution des molécules entre les vitesses.*

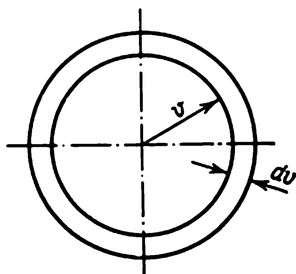


Fig. 13.

La grandeur $\frac{dn}{n}$ est la probabilité pour une molécule gazeuse quelconque d'acquérir une vitesse comprise dans l'intervalle de v à $v + dv$. Autrement dit, $\frac{dn}{n}$ est la part des molécules de l'unité de volume dont les vitesses se situent dans l'intervalle de v à $v + dv$.

La grandeur

$$f(v) = \frac{dn}{n\, dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \tag{13.3}$$

est la *fonction de distribution* des molécules entre les vitesses. Elle détermine la part des molécules de l'unité du volume gazeux dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle de vitesses égal à l'unité, vitesse donnée incluse.

On a représenté graphiquement sur la figure 14 la courbe de la fonction de Maxwell. Comme il fallait s'y attendre, elle devient nulle pour $v = 0$ et pour $v \to \infty$: le gaz ne comporte pas de molécules immobiles ainsi que de molécules animées de vitesses infinies. La courbe de la figure 14 de la fonction de distribution présente

un maximum pour une certaine valeur de la vitesse v_p. Cela veut dire que la plus grande partie des molécules gazeuses se déplace avec des vitesses dont les valeurs sont voisines de v_p. On peut également dire que les vitesses proches de v_p sont celles dont les molécules gazeuses sont le plus fréquemment animées, c'est-à-dire que la probabilité pour la vitesse des molécules de prendre une valeur

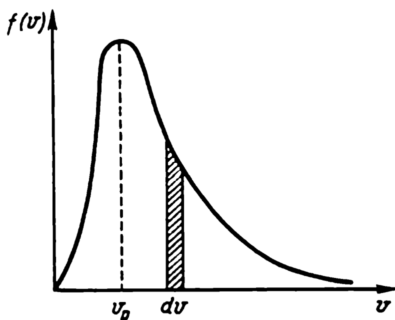


Fig. 14.

proche de v_p est maximale. Aussi la vitesse v_p à laquelle correspond le maximum de la courbe de distribution de Maxwell s'appelle-t-elle la vitesse *la plus probable*.

Pour mieux saisir la différence entre la distribution selon les *vitesses* et la distribution selon les *composantes* des vitesses, on examinera l'analogie avec un autre phénomène dans lequel, comme dans le cas de l'établissement de la distribution des molécules, le rôle principal revient aux règles de probabilité.

Supposons qu'il s'effectue un tir sur une cible, dont le but est d'atteindre le point se trouvant en son centre. Quels que soient l'habileté du tireur et le réglage de l'arme, les balles n'atteindront pas le centre de la cible, mais se placeront près de lui à des distances variées (fig. 15). Cela tient à un nombre de facteurs imprévisibles: charges inégales des cartouches, influence du vent, etc. (dans le cas d'un gaz, parmi ces facteurs aléatoires il faut compter les collisions des molécules, dont il sera question plus bas). Pour un nombre suffisamment grand de coups, il se trouve que la dispersion des balles autour du centre, c'est-à-dire la distribution selon l'écartement du but, se conforme à une loi bien déterminée. Il n'est pas difficile de déterminer la nature de cette loi. On a donné sur la figure 15 la distribution des coups au but autour du centre. Cette distribution peut être évaluée de deux façons.

On peut diviser toute l'aire de la cible en des bandes concentriques (fig. 16), comme on le fait dans les concours de tir, en traçant des cercles concentriques à des distances égales Δr l'une de l'autre

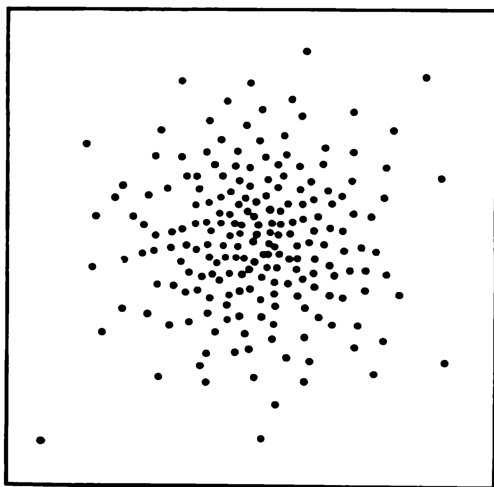


Fig. 15.

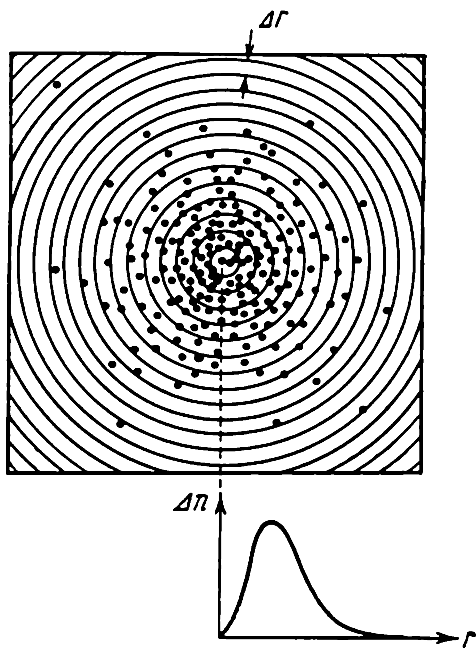


Fig. 16.

et de déterminer le nombre Δn de coups placés dans chaque bande, c'est-à-dire le nombre de coups correspondant à la distance donnée r du centre de la cible, comprise dans l'intervalle de r à $r + \Delta r$. Dans ce cas, dans le disque central, s'il est suffisamment petit, le nombre de coups sera voisin de zéro, car on ne peut placer un coup dans un disque trop petit. Avec l'éloignement des bandes concentriques du centre, le nombre de coups croîtra d'abord, atteindra un maximum, puis décroîtra et, à une distance suffisamment éloignée, deviendra nul (voir la courbe de la fig. 16).

Mais on peut procéder autrement. Divisons l'aire de la cible en bandes, en traçant une série de lignes parallèles se trouvant à la même distance Δr l'une de l'autre (fig. 17). Si

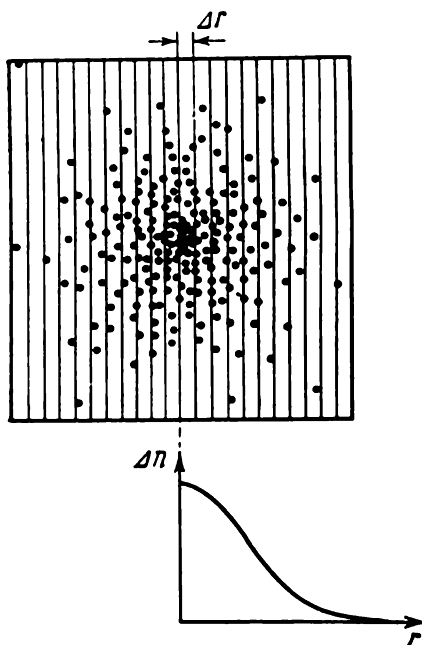


Fig. 17.

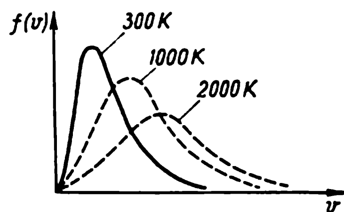


Fig. 18.

l'on détermine maintenant le nombre de coups au but Δn correspondant à chaque bande, on verra, comme cela apparaît sur la figure, qu'il diminue de façon monotone à mesure qu'on s'éloigne de la bande centrale en tendant vers zéro à une distance suffisamment grande du but; on peut le voir sur la courbe de la figure 17, qui est une courbe analogue à celle de la figure 16.

Le premier des procédés décrits de la distribution correspond à la détermination de la fonction $f(v)$, le second à la détermination de la distribution $f(v_x)$ suivant les composantes des vitesses.

En utilisant la courbe de distribution des molécules entre les vitesses, on peut obtenir graphiquement la part des molécules $\frac{dn}{n}$ contenues dans l'unité de volume du gaz dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle des vitesses données dv. Elle est égale à l'aire de la bande hachurée sur la figure 14 ayant pour base dv

et pour hauteur $f(v)$. Il va de soi que l'aire totale comprise entre la courbe de distribution et l'axe des vitesses fournit le nombre total de molécules contenues dans l'unité de volume.

Comme on le voit d'après la formule (13.3), l'aspect de la courbe de distribution est fonction de la nature du gaz (la formule contient la masse m de la molécule) et de la température. On a donné sur la figure 18 les courbes de distribution des molécules d'azote suivant les vitesses pour différentes températures. On y voit qu'avec l'élévation de la température les vitesses des molécules augmentent, de sorte que toute la courbe vogue vers de grandes vitesses. Mais les aires comprises entre les courbes et l'axe des vitesses restent, évidemment, invariables. Par suite, le maximum de la courbe diminue avec l'élévation de la température.

En déduisant l'équation de Maxwell de la distribution des molécules entre les vitesses, on a complètement négligé les collisions entre les molécules, quoique les collisions des molécules ne puissent ne pas avoir d'influences sur la vitesse des molécules, et, partant, sur leur distribution suivant les vitesses. En fait, c'est grâce aux collisions des molécules que s'établit la distribution de Maxwell selon les vitesses. En effet, supposons que le gaz se trouve dans un état où toutes les molécules possèdent des vitesses égales (en module). Un tel état ne peut être stable (en équilibre), car les collisions entre les molécules aboutiront obligatoirement à ce que les vitesses des molécules cesseront d'être les mêmes. A chaque collision de deux molécules la vitesse de l'une d'elles augmente, tandis que celle de l'autre diminue. C'est Maxwell qui, pour la première fois, nota qu'il doit exister un état dans lequel le nombre de molécules dont la vitesse augmente avec les collisions devient égal à celui dont la vitesse diminue avec les collisions. Cet état est précisément celui de l'équilibre. Et c'est justement à cet état que correspond la distribution de Maxwell entre les vitesses. Plus tard, Boltzmann montra que si un gaz se trouve en état dans lequel ses molécules se distribuent en vitesses non pas suivant la loi de Maxwell, ce gaz, grâce aux collisions des molécules, acquiert de lui-même l'état de distribution de Maxwell.

La distribution de Maxwell (elle est quelquefois appelée distribution de Maxwell — Boltzmann) est une distribution *d'équilibre*. On a justement insisté sur ce fait au début de l'exposé. Aussi, en déduisant, par exemple, la formule (12.4), n'avait-on pas besoin de tenir compte des collisions. Car si certaines molécules ayant échappé de la couche Δz_0 n'ont pas atteint la couche Δz par suite des collisions, d'autres molécules qui ne devaient pas y pénétrer y ont en revanche abouti du fait des collisions.

On a constamment appelé les mouvements moléculaires entretenus dans le gaz, mouvements chaotiques. On peut maintenant donner une définition précise de la notion de l'agitation thermique

chaotique: *le mouvement des molécules est absolument désordonné (chaotique) si les vitesses des molécules sont distribuées suivant la loi de Maxwell.*

Ces mouvements absolument désordonnés sont accomplis par des molécules quand le gaz se trouve à l'état d'équilibre. Comme on l'a vu au § 3, cet état se caractérise par une température qui, à son tour, se détermine par l'énergie cinétique moyenne du mouvement des molécules. Il s'ensuit que la température se détermine précisément par l'énergie cinétique moyenne des mouvements *désordonnés*. Quant à tout mouvement dirigé des molécules, quelles que soient leurs vitesses dans ce mouvement, il n'a aucun rapport avec la température. Quelle que soit la vitesse de l'air constituant un vent violent, elle ne le rendra pas chaud. Les vents, même les plus violents, peuvent être chauds et froids, car la température du gaz est déterminée non pas par la vitesse dirigée du vent, mais par des mouvements désordonnés dont sont animées les molécules en même temps qu'elles sont entraînées en bloc dans un mouvement dirigé et qui sont indépendants de ce dernier.

§ 14. Vitesses moyennes des molécules

En utilisant la fonction de distribution de Maxwell, on peut calculer une série de grandeurs très importantes pour la physique moléculaire. En qualité d'exemple, on procédera au calcul de la moyenne arithmétique de la vitesse $\bar{v}$, de la moyenne quadratique de la vitesse $\bar{\bar{v}} = \sqrt{\overline{v^2}}$, déjà calculée antérieurement (voir p. 42) et enfin de la vitesse la plus probable v_p. Commençons par la vitesse arithmétique moyenne de la molécule.

La *vitesse arithmétique moyenne* $\bar{v}$ est égale, par définition, au quotient de la somme de toutes les vitesses de toutes les molécules dans l'unité de volume par le nombre de molécules dans l'unité de volume.

Le nombre de molécules dans l'unité de volume dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle allant de v à $v + dv$ est évidemment égal à $nf(v)\,dv$. La somme des vitesses de toutes ces molécules est $vnf(v)\,dv$. Pour trouver la somme des vitesses de toutes les molécules animées de vitesses quelconques, il faut intégrer cette fonction en toutes les vitesses possibles, de zéro à l'infini. Donc la somme de toutes les vitesses est

$$\int_0^\infty vnf(v)\,dv,$$

tandis que la vitesse arithmétique moyenne $\bar{v}$ est

$$\bar{v}=\frac{1}{n}\int_0^\infty vnf(v)\,dv=\int_0^\infty vf(v)\,dv. \qquad (14.1)$$

Portons-y l'expression (13.3) obtenue précédemment pour $f(v)$; il vient:

$$\bar{v}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,dv. \qquad (14.2)$$

Pour calculer l'intégrale qui y entre, transformons l'expression sous le signe d'intégrale:

$$v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,dv=v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,v\,dv.$$

Comme $v\,dv=1/2\,d(v^2)$, il vient

$$v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,dv=\frac{1}{2}v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,d(v^2)$$

et

$$\bar{v}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{2}\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,d(v^2).$$

En introduisant une nouvelle variable $z=mv^2/2kt$, il vient

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,d(v^2)=\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\int_0^\infty ze^{-z}\,dz.$$

L'intégration par parties donne:

$$\int_0^\infty ze^{-z}\,dz=1.$$

On obtient donc pour l'intégrale de la formule (14.2) l'expression:

$$\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,dv=2\left(\frac{kT}{m}\right)^2.$$

En la portant dans (14.2), on obtient pour $\bar{v}$ l'expression:

$$\bar{v}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\cdot 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \qquad (14.3)$$

De façon analogue, on peut calculer la valeur de la moyenne arithmétique de la *composante de la vitesse* suivant un axe de coordonnées quelconque.

A proprement parler, la valeur moyenne de n'importe quelle composante de la vitesse est égale à zéro, car elle a la même chance

d'être positive ou négative. Mais il n'est pas de même pour la valeur moyenne du *module* de cette composante. Cherchons, par exemple, la valeur moyenne de la composante x de la vitesse, c'est-à-dire la grandeur $|\overline{v_x}|$. On peut pour cela écrire une équation analogue à (14.1)

$$|\overline{v_x}| = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x)\, dv_x. \qquad (14.4)$$

$f(v_x)$ est ici la fonction de distribution des molécules suivant la composante v_x trouvée précédemment :

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Portant cette expression dans (14.4), il vient :

$$|\overline{v_x}| = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

L'intégrale entrant dans cette formule est prise en faisant le changement de variable $mv_x^2/2kT \equiv z^2$. On obtient alors pour $|\overline{v_x}|$ l'expression :

$$|\overline{v_x}| = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \qquad (14.5)$$

En comparant les expressions (14.3) et (14.5), on constate que la valeur moyenne du module de la composante x $|\overline{v_x}|$ est la moitié de la valeur moyenne de la vitesse $\overline{v}$:

$$|\overline{v_x}| = \overline{v}/2.$$

Cette expression permet de résoudre un problème intéressant sur le nombre moyen de chocs de molécules contre l'unité de surface de la paroi du récipient en l'unité de temps.

On a vu au § 2 (p. 23) que le nombre de molécules traversant en l'unité de temps Δt un élément de surface S est égal à $\frac{1}{2} nv_x S\Delta t$. D'où il s'ensuit que l'*unité* de surface est percutée en l'*unité* de temps par $\frac{1}{2} nv_x$ molécules. En substituant dans cette expression à v_x sa valeur moyenne $|\overline{v_x}|$, on obtient que le nombre moyen de chocs ν des molécules contre l'unité de surface en l'unité de temps est égal :

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2} n |\overline{v_x}| = \frac{n\overline{v}}{4}.$$

Vitesse quadratique moyenne des molécules. Pour trouver la vitesse quadratique moyenne des molécules $\sqrt{\overline{v^2}}$, il faut calculer le quotient de la somme des carrés des vitesses des molécules de l'unité de volume par le nombre de molécules contenues dans ce volume. En reprenant les arguments précédents, il vient:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)\, dv.$$

En y portant l'expression (13.3) pour $f(v)$, il vient:

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv.$$

L'intégrale qui y entre s'obtient par l'intégration par parties; il vient

$$\int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv = \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \sqrt{\pi}.$$

D'où

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad \text{et} \quad \overline{\overline{v}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \qquad (14.6)$$

Cette expression a déjà été obtenue précédemment.

§ 15. La vitesse la plus probable des molécules

Calculons maintenant la vitesse la plus probable v_p des molécules, qui est la vitesse autour de laquelle se groupent les vitesses du plus grand nombre de molécules gazeuses. A cette vitesse correspond le maximum de la courbe de distribution de Maxwell (voir fig. 14). Aussi pour trouver la vitesse v_p faut-il égaler à zéro la dérivée de la fonction de distribution (13.3):

$$\frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left[\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right].$$

Cette égalité sera vérifiée si

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = 0.$$

En dérivant, il vient

$$2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) = 0.$$

Cette égalité est satisfaite soit pour $v = 0$, soit pour $v = \infty$, soit à la condition que $1 - \frac{mv^2}{2kT} = 0$. Il est évident que les deux premières conditions ne correspondent pas au maximum de la courbe de distribution. Donc la valeur de v_p se déduit de la condition

$$1 - \frac{mv_p^2}{2kT} = 0.$$

D'où

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \qquad (15.1)$$

En comparant les expressions (14.3), (14.6) et (15.1), on obtient le rapport entre les trois valeurs calculées des vitesses:

$$\bar{\bar{v}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}}\,\bar{v} = 1{,}09\bar{v} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,v_p = 1{,}22v_p.$$

Comme on le voit, la différence entre ces trois grandeurs n'est pas très grande: la moyenne arithmétique, ainsi que la vitesse quadratique moyenne sont très proches de la vitesse la plus probable.

§ 16. Formule de Maxwell pour des vitesses relatives

Pour résoudre de nombreux problèmes, il est commode de se servir de la formule de Maxwell sous la forme qu'on obtient en exprimant les vitesses des molécules non pas en unités ordinaires, mais en unités relatives et en choisissant pour unité de vitesse la vitesse la plus probable des molécules v_p. La vitesse relative u est donc égale à

$$u = v/v_p.$$

v est ici la vitesse donnée des molécules, tandis que v_p est la vitesse la plus probable à la température considérée. Comme on vient de le voir,

$$v_p = \sqrt{2kT/m}.$$

Dans la formule de Maxwell

$$\frac{dn}{n\,dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$m/2kt$ entre deux fois. En y substituant à cette expression l'expression $1/v_p^2$, qui lui est égale, et en notant v/v_p par la lettre u, on peut écrire l'équation de Maxwell sous la forme:

$$\frac{dn}{n\,du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \qquad (16.1)$$

Cette équation est universelle. Sous cette forme, la fonction de distribution ne dépend ni de la nature du gaz ni de la température.

Des équations analogues peuvent être également formées pour la fonction de distribution des molécules suivant les composantes de la vitesse le long des axes des coordonnées. S'il s'agit, par exemple, de la composante x de la vitesse, en introduisant ici de même la vitesse relative $u_x = v_x/v_p$, on peut représenter la fonction de distribution (12.5) sous la forme

$$\frac{dn}{n\,du_x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}. \tag{16.2}$$

Il est commode d'utiliser les formules de distribution écrites sous les formes (16.1) et (16.2) pour la résolution de différents problè-

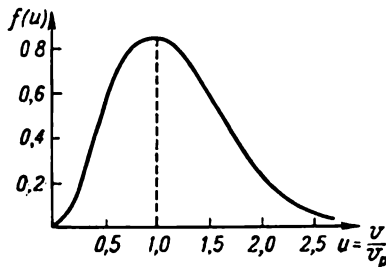


Fig. 19.

mes sur la distribution des molécules entre les vitesses. On a donné à la figure 19 la courbe de distribution pour les vitesses relatives.

Les fonctions

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$$

peuvent être au préalable calculées pour différentes valeurs de u et de u_x et présentées sous forme de graphiques permettant précisément de déterminer les grandeurs cherchées. On a donné au tableau 1 les valeurs de ces fonctions calculées à des précisions suffisantes pour la résolution de nombreux problèmes.

Supposons, par exemple, qu'il s'agit de trouver la part des particules d'azote à la température ambiante (300 K) dont les vitesses sont comprises entre 275 et 276 m/s.

Cherchons avant tout la vitesse la plus probable:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2\cdot 8{,}31\cdot 10^3\cdot 3\cdot 10^2}{28}} \approx 394 \text{ m/s}.$$

La vitesse relative u est égale à:

$$u = \frac{v}{v_p} = \frac{275}{394} \approx 0{,}70.$$

Tableau 1

u, u_x	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$	u, u_x	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$
0,1	0,022	0,558	1,2	0,770	0,133
0,2	0,087	0,542	1,3	0,703	0,104
0,3	0,185	0,515	1,4	0,623	0,079
0,4	0,308	0,480	1,5	0,535	0,059
0,5	0,439	0,439	1,6	0,447	0,044
0,6	0,567	0,393	1,7	0,362	0,031
0,7	0,677	0,345	1,8	0,286	0,022
0,8	0,761	0,297	2,0	0,165	0,010
0,9	0,813	0,251	2,2	0,086	0,004
1,0	0,830	0,208	2,4	0,041	0,002
1,1	0,0814	0,168	3,0	0,003	—

De l'expression $u = v/v_p$ il s'ensuit que $du = dv/v_p$. Dans le cas envisagé l'intervalle de vitesse, égal à 1 m/s, est suffisamment petit et on peut considérer que $du = \frac{\Delta v}{v_p} = 0{,}0025$. D'après le graphique, que chacun peut construire sur la base des données du tableau 1, on trouve que la vitesse relative $u = 0{,}70$ correspond à la valeur de la fonction

$$\frac{dn}{n\,du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} = 0{,}677.$$

D'où

$$\frac{dn}{n} = 0{,}677 \cdot 0{,}0025 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Donc seulement 0,17 % de toutes les molécules possèdent des vitesses comprises dans l'intervalle de vitesses indiqué dans le problème.

Un des problèmes intéressants se rapportant à la distribution des molécules entre les vitesses est celui qui consiste à déterminer la part de toutes les molécules dont les vitesses sont supérieures à la vitesse donnée. Pour la résolution de ces problèmes, il est également commode d'utiliser la formule de Maxwell des vitesses relatives, c'est-à-dire la formule

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du.$$

Il est évident que s'il faut trouver la part des molécules dont les vitesses dépassent une certaine valeur donnée v, et par suite un u déterminé, on doit intégrer l'équation de u donné à l'infini, de sorte

que

$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^\infty z^2 e^{-z^2} dz,$$

où $n_{>u}$ est le nombre de molécules dont les vitesses relatives sont supérieures à u donné. La solution du problème se ramène donc au calcul de l'intégrale entrant dans l'expression. On a donné au tableau 2 les valeurs correspondant aux différentes valeurs de u. Ce

Tableau 2

u	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^\infty z^2 e^{-z^2} dz$	u	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^\infty z^2 e^{-z^2} dz$	u	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^\infty z^2 e^{-z^2} dz$
0,1	0,9992	0,8	0,7340	1,5	0,2123
0,2	0,9941	0,9	0,6550	1,6	0,1632
0,3	0,9807	1,0	0,5724	1,7	0,1230
0,4	0,9582	1,1	0,4900	1,8	0,0905
0,5	0,9190	1,2	0,4105	1,9	0,0602
0,6	0,8685	1,3	0,3370	2,0	0,0460
0,7	0,8061	1,4	0,2702		

tableau montre que le nombre de molécules dont les vitesses sont supérieures à la vitesse la plus probable, autrement dit de molécules pour lesquelles $v > v_p$, est égal à 57,24 % de toutes les molécules gazeuses, c'est-à-dire plus que la moitié. Cela signifie que la courbe de distribution de Maxwell n'est pas symétrique par rapport au maximum, ce qui d'ailleurs se voit clairement sur les graphiques donnés plus haut (voir fig. 14, 18, 19).

§ 17. Lois de distribution des molécules entre les vitesses et atmosphères des planètes

On a déjà signalé au lecteur que l'atmosphère de la Terre ne peut demeurer en complet équilibre et qu'une diffusion incessante de l'air dans l'espace interstellaire doit se produire (p. 55). La loi de distribution des molécules entre les vitesses permet de mieux éclaircir cette question.

Il est connu que pour qu'un corps puisse surmonter l'attraction de la Terre et la quitter, il doit posséder une vitesse dite seconde vitesse cosmique qui est égale à $1{,}12 \cdot 10^4$ m/s. A cette vitesse il acquiert une énergie cinétique suffisante pour l'accomplissement du travail nécessaire à son éloignement à l'infini. Cela concerne également les molécules d'air constituant l'atmosphère terrestre.

Selon la loi de distribution de Maxwell, il existe parmi les molécules de l'atmosphère des molécules dont les vitesses sont supérieures à la seconde vitesse cosmique. Il s'ensuit que seules ces molécules (et rien que ces molécules) s'échappent de l'atmosphère et se dispersent dans l'Univers.

La formule de distribution des molécules entre les vitesses permet de trouver la fraction de ces molécules dans l'air de l'atmosphère terrestre. Le problème se résout le plus facilement avec un graphi-

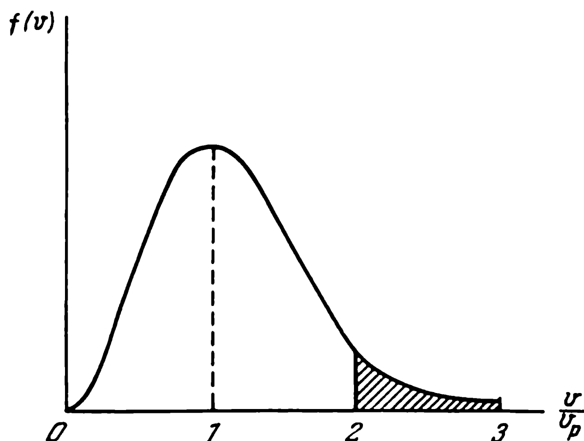


Fig. 20.

que. On a représenté sur la figure 20 la courbe de distribution de Maxwell en portant sur l'axe des abscisses les vitesses en unités relatives v/v_p (voir § 16), de manière qu'au maximum de la courbe (vitesse la plus probable) correspond l'abscisse unité. Vu que la seconde vitesse cosmique est 28 fois plus grande que la vitesse la plus probable, qui à 0 °C est égale à $3{,}94 \cdot 10^2$ m/s,

$$\frac{1{,}12 \cdot 10^4}{3{,}94 \cdot 10^2} = 28,$$

il correspond, sur la figure 20, à la vitesse $1{,}12 \cdot 10^4$ m/s l'abscisse 28. L'aspect de la courbe montre clairement, sans recourir aux calculs, à quel point est minime la fraction des particules de l'atmosphère possédant une vitesse suffisante pour s'en échapper. A titre de comparaison, on a hachuré sur la figure 20 la fraction des particules dont les vitesses sont comprises entre $2v_p$ et $3v_p$. La fraction des particules dont les vitesses sont supérieures à $28v_p$ aurait une aire située à droite du chiffre 28 sur ce diagramme.

Pour la Lune dont la masse, et donc la force d'attraction, est beaucoup plus faible que celle de la Terre, la seconde vitesse cosmi-

que est égale à $2,4 \cdot 10^3$ m/s. Sur le même diagramme, à cette vitesse correspond une valeur de l'abscisse égale à 6. Une faible fraction des particules seulement possède cette vitesse, mais cette fraction n'est toutefois pas si petite pour que la Lune n'ait pu perdre son atmosphère pratiquement complètement à une époque lointaine, si elle en avait jamais possédé une.

§ 18. Vérification expérimentale de la loi de distribution

Dans le but de vérification expérimentale de la loi de distribution des molécules entre les vitesses, on s'est servi de la méthode de faisceaux moléculaires, déjà exposée plus haut avec la description de l'expérience de Stern. Cette expérience peut d'ailleurs, en

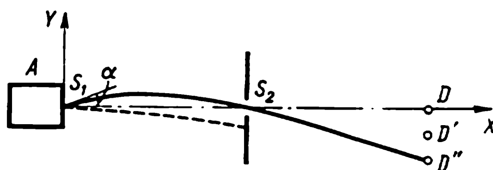


Fig. 21.

la modifiant quelque peu dans le détail, nous fournir non seulement les valeurs des vitesses des molécules, mais être aussi utilisée pour la détermination de la loi de leur distribution entre les vitesses. Si en qualité de cible sur laquelle se groupent les atomes on utilise non pas le métal mais le verre, on peut, d'après la transparence du dépôt en différents endroits de la bande étalée, juger de la quantité d'atomes l'ayant percutée et, partant, de la distribution de leurs vitesses. Cette expérience a en fait été montée par Stern, mais la précision atteinte dans les mesures était insuffisante.

En 1947 Stern, aidé d'Easterman et de Simpson, monta, pour vérifier la loi de distribution des molécules en vitesses, une expérience quelque peu inhabituelle et fort difficile dans laquelle il utilisa également la méthode des faisceaux moléculaires. On observait dans cette expérience la chute libre des molécules du faisceau dans le champ de pesanteur. Le schéma de l'expérience est représenté sur la figure 21.

La source d'atomes était un césium fondu (température de fusion du césium est 301,65 K ou 28,5 °C) qui s'évaporisait d'un petit four A, où le césium était chauffé jusqu'à la température de 450 K. Les atomes de césium s'échappaient du four par une fente horizontale étroite S_1 de 0,02 mm de largeur. A 1 m de distance de S_1 se trouvait une seconde fente S_2 de même largeur que la première. La cible D, constituée d'un fil de tungstène également de 0,02 mm d'épaisseur, était placée à 1 m de la fente S_2 (le fil est perpendicu-

laire au plan du dessin). Ainsi donc, la longueur totale L du faisceau de la source à la cible était de 2 m. L'installation était placée à l'intérieur d'un cylindre, où un vide poussé était maintenu. Les fentes S_1, S_2 et la cible D se disposaient rigoureusement suivant une même droite horizontale.

Le décompte des atomes atteignant la cible s'effectuait de la façon suivante.

Le fil constituant la cible était chauffé par un courant électrique jusqu'à une température assez élevée pour que les atomes de césium qui le heurtaient puissent s'ioniser et se transformer en des ions chargés positivement. Ces ions quittaient aussitôt la cible et atteignaient le cylindre chargé négativement qui entourait le fil et dans lequel on a évidemment pratiqué des ouvertures pour le passage des atomes. Entre le fil et le cylindre il s'établissait un courant électrique d'ions qui, une fois amplifié, pouvait être mesuré avec une grande précision. (Cette méthode de détection des atomes du faisceau est appelée méthode d'ionisation surfacique. Elle est généralement utilisée pour des atomes s'ionisant facilement au nombre desquels appartiennent les atomes des métaux alcalins.) L'intensité du courant est directement fonction du nombre d'ions et, par suite, du nombre d'atomes ayant heurté le fil.

Les atomes de césium, sur un trajet de deux mètres (de la source à la cible) « chutent » et se déplacent sous l'action de la pesanteur, comme on le sait, suivant une parabole. Les atomes qui s'éloignent de la fente S_1 avec la vitesse dirigée horizontalement le long de l'axe X ne passeront donc pas par la fente S_2 et n'atteindront pas la cible (ligne en trait interrompu sur la figure 21). La fente S_2 sera traversée par les atomes ayant quitté la fente S_1 sous un petit angle α, comme c'est montré sur la figure 21 en trait continu.

On peut écrire pour les coordonnées x et y de tout point de la trajectoire de ces particules les égalités connues

$$x = v_x t, \quad y = v_y t - \frac{gt^2}{2}.$$

Eliminant de ces deux équations le temps, il vient:

$$y = v_y \frac{x}{v_x} - \frac{gx^2}{2v_x^2}. \qquad (18.1)$$

C'est justement l'équation de la parabole le long de laquelle se meuvent les atomes.

Au point de la trajectoire des atomes qui passe par la fente S_2 la coordonnée y est nulle, tandis que $x = L/2$. L'équation (18.1) prend pour ce point la forme

$$v_y \frac{L}{2v_x} - \frac{gL^2}{8v_x^2} = 0.$$

On en tire pour la grandeur v_y l'expression:

$$v_y = gL/4v_x.$$

On s'intéresse à la grandeur y, c'est-à-dire au déplacement des atomes de l'axe X à la distance $x = L$ de la source. Portant dans la formule (18.1) L au lieu de x et $gL/4v_x$ au lieu de v_y, il vient

$$y = -gL^2/4v_x^2.$$

Ainsi donc le déplacement des atomes suivant la verticale n'est défini que par la valeur de v_x qui, pour des angles α petits, est très proche de la valeur de la vitesse même v des atomes (car $v_x = v \cos \alpha$ et pour des petits angles $\cos \alpha$ se rapproche de l'unité). En déplaçant le fil, servant de cible, suivant la verticale (positions D', D'' sur la figure) et en mesurant le courant ionique (c'est-à-dire le nombre d'atomes frappant la cible), on trouve, à des hauteurs variées, le nombre d'atomes possédant des vitesses différentes, ce qui fournit justement la distribution des atomes entre les vitesses. Il faut avoir en vue qu'en mesurant le nombre d'atomes ayant heurté le fil à telle ou telle hauteur, on détermine le nombre d'atomes dont les vitesses sont comprises dans un certain *intervalle*, car si faible que soit l'épaisseur du fil, elle est tout de même finie et ce dernier est donc heurté par des atomes aux vitesses proches mais non égales.

On peut s'imaginer la difficulté de réalisation de cette expérience, en considérant que même pour les atomes les plus lents le déplacement en hauteur n'est que de 0,2 mm (les atomes animés de la vitesse la plus probable se déplaçaient dans l'expérience de Stern-Easterman-Simpson de 0,174 mm). Or puisque la largeur des fentes S_1 et S_2 et l'épaisseur du fil-cible n'étaient que de 0,02 mm (l'épaisseur du faisceau étant de la même grandeur), les mesures purent être conduites avec une précision suffisamment grande. Et cela non seulement avec un faisceau d'atomes de césium, mais également avec un faisceau d'atomes de sodium pour lesquels la hauteur de chute est encore moindre.

Les mesures confirmèrent complètement la validité de la loi de distribution des molécules suivant les vitesses.

§ 19. Mesure des paramètres d'état

Mesure du volume. Le volume du gaz, c'est le volume du récipient qu'il remplit. Aussi la détermination du volume du gaz se réduit-elle à la mesure du volume libre du récipient.

Le mode le plus simple de mesurer le volume d'un récipient est de le remplir d'un certain liquide dont la densité est bien connue. En pesant le récipient avant et après le remplissage, on trouve son volume d'après la formule évidente

$$V = (M_1 - M_2)/\rho,$$

où M_1 et M_2 sont les masses du récipient rempli et vide respectivement et ρ, la densité du liquide qui le remplit.

Le liquide utilisé pour le remplissage du récipient est habituellement l'eau ou le mercure. Dans les deux cas il faut introduire des corrections, vu que le liquide forme des ménisques. Il existe des tables spéciales pour la détermination de ces corrections.

Il faut se rappeler que les mesures décrites fournissent des valeurs du volume du récipient à la température à laquelle elles étaient conduites. Si le récipient est utilisé à une autre température, des corrections doivent être introduites tenant compte de la dilatation de la substance du récipient.

Dans des cas très fréquents, quand la pesée et le remplissage avec du liquide du récipient dont on mesure le volume s'avèrent impossibles (c'est le cas en particulier des récipients très volumineux),

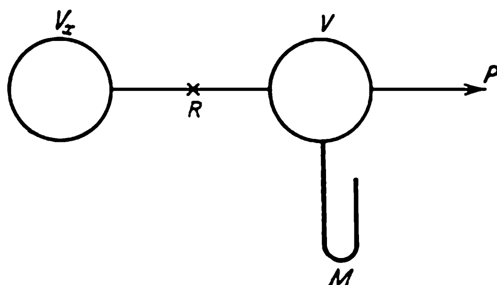


Fig. 22.

la mesure du volume s'effectue à l'aide d'un volumètre. Le mode de mesure est visualisé sur la figure 22.

Le volume mesuré V_x est relié par un robinet R au récipient dont le volume V est connu (mesuré par le procédé décrit précédemment). Puis les deux récipients, le robinet R étant ouvert, sont vidés au moyen de la pompe P. Après quoi on ferme le robinet R et on introduit dans le récipient V de l'air sous une pression p_1 mesurée à l'aide d'un manomètre M. Si l'on ouvre maintenant le robinet, la pression dans les deux récipients s'égalise et s'établit à un nouveau niveau p_2, plus bas, fixé également à l'aide d'un manomètre. On peut écrire pour le gaz, avant et après le nivellement de la pression dans les deux récipients, l'égalité de Boyle — Mariotte:

$$p_1 V = p_2 (V + V_x).$$

D'où l'on obtient la formule pour le volume V_x cherché:

$$V_x = \frac{(p_1 - p_2) V}{p_2}.$$

Mesure de la pression. Les méthodes de mesure de la pression se distinguent par une grande variété des principes de fonctionnement ainsi que des modes de construction des instruments de mesure.

Les instruments de mesure de la pression portent le nom de manomètres. Cependant les manomètres utilisés pour la mesure de très basses pressions s'appellent vacuomètres ou jauges de vide. Les instruments servant à mesurer la pression atmosphérique sont dénommés baromètres.

Parmi les manomètres utilisés couramment pour la mesure de la pression, il existe des appareils qui mesurent directement la pression, aussi les appelle-t-on appareils absolus ou d'action directe. D'autres manomètres mesurent directement non pas la pression mais une autre grandeur liée d'une façon ou d'une autre à la pression. Ces appareils d'action indirecte doivent être au préalable gradués ou étalonnés. La graduation s'effectue par confrontation avec les indications des instruments à action directe.

La gamme des pressions qu'on est obligé de mesurer en pratique dans des études physiques est très étendue. Les pressions les plus basses atteintes dans les laboratoires de physique contemporaines sont de 10^{-12} mm de mercure, tandis que les pressions les plus hautes atteignent environ $4\cdot10^6$ atm, de sorte que le rapport de la pression supérieure à la pression inférieure est de l'ordre de 10^{20}. Il n'existe évidemment pas d'appareils capables de mesurer la pression en cette énorme gamme. Il faut distinguer les appareils servant à la mesure des pressions très basses (vacuomètres) des manomètres capables de mesurer des hautes et de très hautes pressions, ainsi que des appareils utilisés pour la mesure des pressions s'approchant de la pression atmosphérique.

Il est évidemment difficile de tracer une frontière nette entre les différents domaines, aussi considérera-t-on de façon conventionnelle que les basses pressions débutent avec 1 torr (1 mm de mercure), les hautes pressions celles qui dépassent des centaines d'atmosphères et les superpressions, celles qui dépassent 10 000 atmosphères.

On n'examinera pas dans ce chapitre les appareils permettant de mesurer les basses pressions, car c'est une branche de la technique du vide dont il sera traité dans l'un des prochains chapitres.

Pour la mesure de la pression variant entre 1 torr et 1 atmosphère, on emploie le plus souvent des manomètres à liquide, habituellement remplis de mercure. Un manomètre à liquide comporte un tube en U partiellement rempli de mercure ou d'un autre liquide. L'une des branches du tube est pompée jusqu'à un vide poussé, puis soudée, ou bien l'air au-dessus du mercure dans cette branche est évacué avec le remplissage du mercure, de sorte qu'au-dessus de ce dernier se forme le « vide de Torricelli » (fig. 23). La seconde branche, à extrémité ouverte, est réunie au volume étudié. La différence de niveaux h dans les deux branches fournit directement la

pression en millimètres de mercure. Pour plus de précision, il faut veiller à ce que les deux branches du tube soient de même section. Ceci évitera l'introduction de corrections spéciales nécessitées par la formation du ménisque liquide. En remplissant le manomètre de mercure, il faut éviter que les bulles de gaz contenues habituellement dans le mercure ne pénètrent dans la branche pompée.

Les manomètres à liquide en U sont également employés pour la mesure de petites différences de pressions (ces manomètres sont

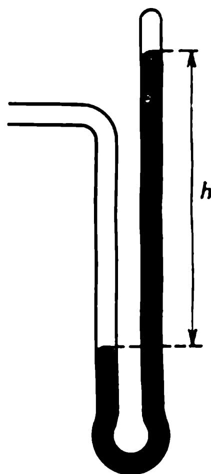


Fig. 23.

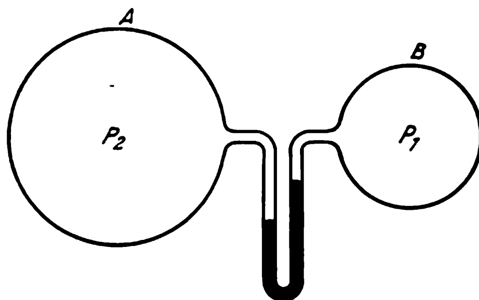


Fig. 24.

appelés manomètres différentiels). Le schéma de raccordement d'un tel manomètre est donné à la figure 24. Dans le cas considéré le manomètre permet de mesurer la différence de pressions dans les récipients *A* et *B*. Si à la place de mercure on verse dans le manomètre différentiel un liquide léger, il permettra alors de mesurer des différences de pressions très petites, jusqu'à des centièmes de mm de mercure.

Si le tube en U est fabriqué non pas en verre mais en métal, alors les manomètres différentiels ainsi obtenus pourront être utilisés pour la mesure de pressions de très grandes valeurs absolues, de l'ordre de centaines d'atmosphères. L'observation du niveau de mercure peut dans ce cas s'effectuer au moyen d'un flotteur magnétique, placé à la surface du mercure à l'intérieur du tube, et d'une aiguille enregistreuse fixée à l'extérieur de ce dernier. Avec ce procédé d'observation, le matériau du tube doit être antimagnétique (en des aciers amagnétiques spéciaux).

Les instruments destinés à la mesure de la pression atmosphérique sont dénommés, comme on l'a déjà mentionné, baromètres.

En particulier, le manomètre à mercure représenté sur la figure 23, si l'on laisse la seconde branche (non pompée) ouverte, peut servir également de baromètre. Quelquefois on donne au baromètre la forme représentée sur la figure 25. Les deux branches du tube de même section se trouvent sur une même verticale et sont mises en communication par un tube recourbé, ce qui permet de déterminer avec plus de précision la différence de niveaux.

Les manomètres à liquide mesurant directement la pression sont classés parmi les appareils les plus précis de cette destination.



Fig. 25.

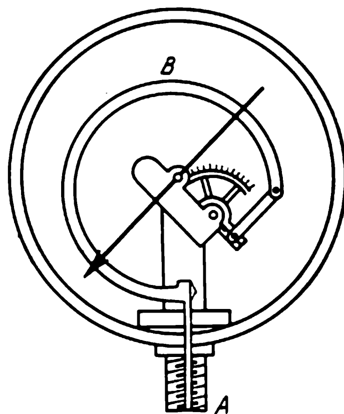


Fig. 26.

Pour la mesure de hautes pressions, on se sert le plus souvent du manomètre dit de Bourdon dont le schéma est montré sur la figure 26. Le volume étudié est mis en communication avec le manomètre au moyen d'un raccord A auquel de l'autre côté est raccordé le corps du manomètre, qui est un tube métallique courbé B de section ovale. Sous l'action de la pression, le tube a tendance à se redresser, de sorte que son extrémité soudée subit un faible déplacement et ce déplacement, comme le montre l'expérience, est lié de façon simple à la grandeur de la pression. Au bout soudé de ce tube courbé en ressort est relié un mécanisme enregistreur muni d'une aiguille glissant sur un cadran circulaire. Ce dernier est directement gradué en unités de pression. Ce manomètre permet de mesurer des pressions allant jusqu'à 10 000 atmosphères.

Les manomètres de Bourdon peuvent être adaptés à des mesures de basses pressions, toutefois ces appareils sont rarement utilisés dans des recherches physiques.

Un type important des manomètres est le manomètre à piston qui, comme le manomètre à mercure, permet de mesurer directement la pression. On les utilise pour les graduations des manomètres à action indirecte (en particulier, du manomètre de Bourdon), de

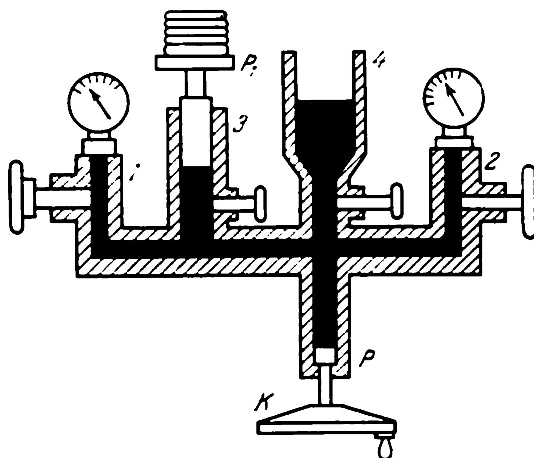


Fig. 27.

même que pour la mesure de hautes pressions. On a donné à la figure 27 le schéma de principe du manomètre à piston fabriqué en U.R.S.S. (modèle MΓ-1) utilisé pour la graduation des manomètres. Il comporte une presse à vis K, qui transmet la pression par l'intermédiaire d'un piston P, et quatre cylindres verticaux munis de valves (robinets). Deux de ces cylindres, *1* et *2*, servent au raccordement des manomètres à graduer. Dans le cylindre *3* se déplace un piston auquel est fixé un plateau P_1 portant des poids en forme de disques. Les poids placés sur le plateau équilibrent la pression du presse. Le cylindre *4* sert de récipient au liquide dont on remplit le manomètre. Si G est le poids du piston avec le plateau et les charges, on peut calculer la pression p suivant la formule:

$$p = G/S,$$

où S est l'aire du piston, prise avec la moitié du jeu périphérique entre le piston et le cylindre dans lequel il se déplace. Généralement l'aire S du piston est voisine de 1 cm^2.

Les manomètres à piston de ce type jouent le rôle de manomètres-étalons et permettent de contrôler et de graduer tous les autres instruments servant à la mesure des pressions. Quelquefois ce rôle

est rempli par des manomètres-étalons du type Bourdon, mais ces derniers sont au préalable étalonnés par un manomètre à piston.

Mesure de la température. On a indiqué au § 3 que la thermométrie contemporaine est basée sur le thermomètre à gaz ou plus précisément sur *le thermomètre à gaz de volume constant*. Tous les autres thermomètres sont gradués par référence de leurs indications à celles du thermomètre à gaz.

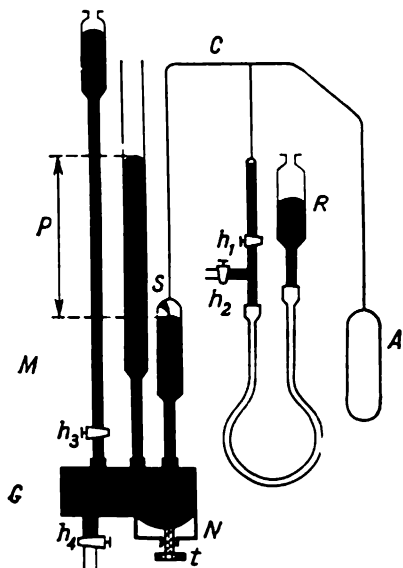


Fig. 28.

Thermomètre à gaz. On a donné sur la figure 28 le schéma de principe d'un thermomètre à gaz. Il comporte un récipient A contenant le gaz et un manomètre à mercure M. Un fin tube capillaire C met en communication le manomètre avec le récipient. Du tube capillaire C court un prolongement, également capillaire, qui le réunit à un dispositif destiné à remplir le récipient A de gaz. Ce dispositif comprend un récipient ouvert R rempli de mercure et relié à un tube muni du robinet h_1 au moyen d'un tuyau souple et duquel part une tubulure munie du robinet h_2. C'est par cette tubulure qu'est introduit le gaz une fois ouverts les robinets h_1 et h_2 et le récipient R abaissé vers le bas. Après que la quantité de gaz nécessaire est introduite, on ferme le robinet h_2 et on relève le récipient R de façon que le mercure monte presque jusqu'à l'extrémité inférieure du prolongement capillaire, ensuite on ferme également le robinet h_1. Le récipient A, ainsi que son tube capillaire C, se trouve ainsi isolé de l'espace extérieur par le verrou de mercure.

La constance du volume est assurée par le fait que dans la branche droite du manomètre le mercure est arrêté et maintenu au niveau du bout fin S. Le réglage du niveau est réalisé par l'amenée du mercure du récipient de réserve G commandé par le robinet h_3 ou par vidage du réservoir par le robinet h_4. Le réglage précis du niveau s'effectue au moyen de la vis t qui agit sur la membrane vibrante en acier souple N.

Etant donné que la substance thermométrique de ce thermomètre est seulement le gaz contenu dans le volume du récipient A, tandis que la pression est aussi exercée par le gaz remplissant le tube capillaire et la partie du volume de la branche droite du manomètre s'étendant jusqu'à son bout fin, cette partie du volume est par suite

« nuisible » et introduit une erreur dans les mesures. Aussi doit-on le réduire le plus possible par rapport au volume du récipient A.

Pour la mesure de la température, le récipient A est mis en contact avec le corps dont on veut établir la température et, après l'établissement de l'équilibre thermique, on apprécie la pression p (voir fig. 28). La température est calculée suivant la formule

$$T=\frac{p}{p_0}\,273{,}15.$$

p_0 est ici la pression du gaz à la température de 0 °C (273,15 K), que permet de déterminer une expérience spéciale, tandis que p est la pression relevée sur le manomètre, avec des corrections paliant aux erreurs dues au volume « nuisible », à la dilatation thermique du récipient, etc.

On utilise dans les thermomètres à gaz soit de l'hélium (pour la mesure des basses températures), soit de l'azote (pour des hautes températures auxquelles l'hélium traverse les parois du récipient).

Les thermomètres à gaz permettent de mesurer les températures dans un large intervalle, allant d'environ 4 K jusqu'à la température de fusion de l'or (1337,58 K ou 1064,43 °C).

Toutefois on n'emploie pas pour des fins pratiques les thermomètres à gaz. Le rôle des thermomètres à gaz est de fournir des mesures *directes* des températures, qui permettent de graduer les thermomètres d'action *indirecte* basés sur l'utilisation d'autres substances et grandeurs thermométriques. Les thermomètres d'action indirecte sont gradués soit directement d'après le thermomètre à gaz (cas rarement utilisé) soit en utilisant l'*Echelle thermométrique pratique internationale*. Elle est basée sur une série de *points fixes fondamentaux*, c'est-à-dire sur les températures aux valeurs numériques bien déterminées repérées au moyen du thermomètre à gaz. L'Echelle thermométrique internationale, adoptée en 1968 (Echelle internationale pratique de température-68), est définie sur la base des points fixes donnés au tableau 3.

Parmi les thermomètres courants d'action indirecte les plus importants sont les thermomètres à liquide, les thermomètres à résistance et les couples thermo-électriques.

Thermomètres à liquide. Les thermomètres à liquide sont depuis longtemps utilisés à des fins techniques et dans la pratique courante, toutefois leur précision est insuffisante pour l'application dans des recherches physiques. Le domaine de leur application est limité pour les basses températures par les propriétés du liquide et pour les hautes températures par celles du verre : à des basses températures le liquide se congèle, tandis qu'à des hautes températures le verre se ramollit. Cependant les thermomètres à liquide peuvent être employés dans un intervalle assez large de températures : de —200 à 600 °C.

7—0960

Tableau 3

Points fixes fondamentaux de l'Echelle thermométrique internationale (1968)	Valeurs attribuées de température	
	K	°C
Point triple de l'hydrogène	13,81	—259,34
Point d'ébullition de l'hydrogène	20,28	—252,87
Point d'ébullition du néon	27,102	—246,048
Point d'ébullition de l'oxygène	90,188	—182,962
Point triple de l'eau	273,16	0,01
Point d'ébullition de l'eau	373,15	100
Point de solidification du zinc	692,73	419,58
Point de solidification de l'argent	1235,08	961,93
Point de solidification de l'or	1337,58	1064,43

On utilise principalement dans ces thermomètres les liquides suivants:

pentane, domaine de températures de —200 à 20 °C;

alcool éthylique, de —110 à 50 °C;

toluène, de —70 à 100 °C;

mercure, de —38,87 à 600 °C.

Le principe du thermomètre à mercure est connu, aussi on ne s'y arrêtera donc pas en détail. Indiquons seulement qu'il existe deux types fondamentaux de ces thermomètres. Le premier comporte un réservoir avec du mercure de forme cylindrique ou sphérique (la forme cylindrique est préférable) auquel est soudé un tube fin en verre identique. Derrière le tube fin est fixée une échelle en métal ou en verre opale sur laquelle sont marquées les divisions: degrés ou fractions de degré. Ces thermomètres ne peuvent être utilisés pour la mesure de hautes températures, car au-dessus de 356 °C (point d'ébullition du mercure à l'atmosphère normale) le tube fin doit être rempli de gaz sous une forte pression, or le tube fin à paroi mince ne peut soutenir la pression exigée qui atteint 20 et même 70 atmosphères. A cette fin on se sert de thermomètres à tubes fins en verre épais. Le diamètre extérieur du tube fin est presque égal à celui du réservoir et l'échelle est portée directement sur le tube fin.

Pour avoir des mesures précises, il faut apporter aux lectures du thermomètre de mercure de nombreuses corrections que déterminent des formules appropriées.

Les divers liquides utilisés dans les thermomètres à liquide à la place du mercure en diffèrent en premier lieu par le fait qu'ils mouillent le verre de l'enceinte. Aussi pour parer à la rupture de la colonne de liquide, les tubes fins des thermomètres doivent toujours être remplis de gaz, et non seulement au cas des hautes températures. Une particularité importante de ces thermomètres est également

l'irrégularité des graduations de leurs échelles, c'est-à-dire que les dimensions des divisions correspondant aux degrés diffèrent en diverses parties de l'échelle. Cela est dû aux particularités de la dilatation thermique de ces liquides.

Thermomètres à résistance. Dans ces thermomètres le corps thermométrique est habituellement un fil en un métal quelconque, tandis que la grandeur thermométrique est la résistance électrique de ce fil. Comme les thermomètres à liquide, ils doivent être étalonnés au moyen d'un thermomètre à gaz ou d'un autre thermomètre dont les graduations ont déjà été confrontées avec l'échelle du thermomètre à gaz.

La résistance du métal s'accroît avec l'élévation de la température suivant une loi bien déterminée qui, de son côté, est également fonction de la température. Aussi dans des domaines de température différents est-il nécessaire d'adopter des formules différentes de dépendance de la résistance de la température.

Généralement le métal le plus utilisé dans les thermomètres à résistance est soit le platine pur soit le cuivre pur. Le platine permet des repérages de températures dans un large intervalle allant de —200 à 1100 °C, le cuivre, par contre, est utilisé dans un intervalle plus étroit, de —20 à 100 °C. Le thermomètre à spirale en platine, réalisé à l'aide d'un métal très pur, a été recommandé par le Comité international des poids et mesures pour l'étalonnage de l'échelle thermodynamique de températures dans le domaine allant de —190 à 660 °C.

Avec la variation de la température de 1 degré, la résistivité du platine (comme de nombreux autres métaux) à la température proche de l'ambiante se modifie de 0,4 %, ce qui est très voisin de la valeur de 1/273, qui est le coefficient de température de la variation du volume et de la pression des gaz parfaits. Cette grandeur porte le nom de *coefficient de température de résistance*. La valeur indiquée du coefficient de température permet de mesurer des températures de plusieurs millièmes de degré, car la mesure de la température se réduit à la mesure de la résistance qui peut être réalisée avec une grande précision au cas d'une très forte sensibilité.

Les thermomètres à résistance s'emploient également pour la mesure de très basses températures, toutefois dans ce cas ils sont réalisés non pas à l'aide du platine ou du cuivre mais avec d'autres substances, généralement avec du bronze ou du charbon (graphite).

Les *thermistances* ou, comme on les appelle quelquefois les thermistors, constituent un genre particulier de thermomètres à résistance. Le rôle de corps thermométrique est ici joué par un semi-conducteur et non pas par un métal, dont la résistance au lieu de croître diminue avec l'élévation de la température. De plus, le coefficient de température de résistance des semi-conducteurs est d'environ 10 fois plus élevé que celui des métaux, tandis que la résistivité

est des dizaines et des centaines de fois plus grande. Grâce à ces deux propriétés des semi-conducteurs, les thermistances présentent une énorme sensibilité et sont d'un encombrement très faible. Généralement les dimensions des thermistances ne dépassent pas quelques millimètres, tout en permettant de mesurer des variations de température de l'ordre de millièmes du degré.

Les thermistances à semi-conducteurs fabriquées en U.R.S.S. peuvent être utilisées pour la mesure des températures entre —100 et +120 °C. L'élément sensible de ces appareils se présente sous forme de cylindre plein, de disque ou de boule (perle).

Les thermomètres à résistance utilisant le charbon comme corps thermométrique et employés pour la mesure des basses températures

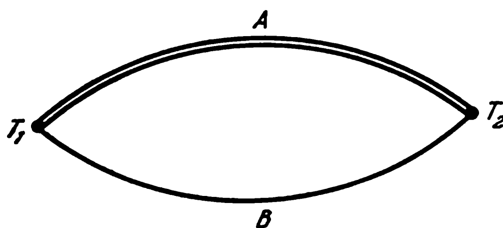


Fig. 29.

peuvent être classés parmi les thermistances, car leur coefficient de température de résistance possède le même signe que celui des thermistances : leur résistance diminue avec l'élévation de la température (il est vrai, pour d'autres raisons).

Couples thermo-électriques (thermocouples). Un type important de thermomètres à action indirecte sont les couples thermo-électriques. On se base ici sur un phénomène connu, dit effet Seebeck. Si l'on constitue un circuit avec deux conducteurs *A* et *B* (fig. 29) réunis par des soudures, on y observe une force électromotrice, à condition que les soudures soient maintenues à des températures différentes. L'intensité de cette force, dite force thermo-électromotrice, est fonction de la différence de températures des soudures. Si l'on maintient la température T_1 de l'une des soudures constante, alors la force thermo-électromotrice ne dépendra que de la température T_2 de l'autre soudure. Aussi le montage montré sur la figure 29 est-il appelé couple thermo-électrique ou thermocouple et peut être utilisé pour des mesures de températures.

Ainsi donc, le corps thermométrique dans le thermomètre à couples thermo-électriques est un thermo-élément, tandis que la grandeur thermométrique est une force thermo-électromotrice.

Pour mesurer la force thermo-électromotrice, on insère dans le circuit du couple thermo-électrique un instrument (un millivolt-

mètre). Ce dernier peut être inséré soit suivant le montage indiqué sur la figure 30,*a*, soit suivant le montage de la figure 30,*b*. Dans le premier cas une des soudures est libre et elle est mise justement en contact avec le corps dont la température doit être mesurée.

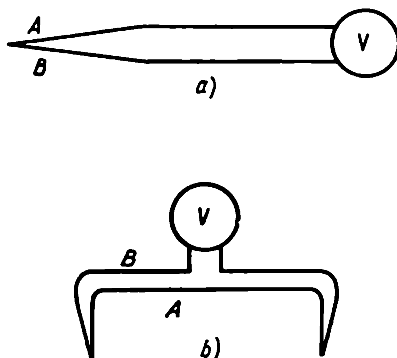


Fig. 30.

Dans le second cas les deux soudures sont libres. L'une d'elles est maintenue à une température rigoureusement constante (généralement elle est immergée dans un récipient avec de la glace fondante). L'autre soudure est mise en contact avec le corps étudié. Pour des mesures précises, le second procédé est, évidemment, préférable, car alors les indications de l'appareil ne dépendent pas de la température du milieu environnant.

On exige des couples thermo-électriques utilisés pour la mesure des températures qu'ils développent une force thermo-électromotrice aussi grande que possible, qu'ils présentent une grande sensibilité aux variations de températures, que la loi liant la force thermo-électromotrice à la température soit aussi simple que possible et qu'ils soient constitués de matériaux stables aux hautes températures.

On a donné au tableau 4 les caractéristiques des couples thermo-électriques utilisés couramment pour la mesure des températures.

Le couple platine — platine rhodié est particulièrement apprécié; il se caractérise par une grande stabilité aux hautes températures. Par décision du Comité international des poids et mesures ce couple est utilisé pour l'étalonnage de l'échelle thermodynamique de températures entre 660 à 1063 °C.

Outre les couples mentionnés, on utilise également d'autres couples: chromel — constantan, platine rhodié — or — palladium, iridium — alliage iridium — ruthénium (ce couple permet de mesurer des températures allant jusqu'à 2000 °C), etc.

Tableau 4

Couple thermo-électrique	Composition des alliages	Intervalle des températures mesurées, °C
Platine—platine rhodié	Pt—90%; Rh—10%	de 0 à +1700
Fer—constantan	Cu—55%; Ni—45%	de —200 à +600
Chromel—alumel	Ni—90%; Cr—10%	
	Ni—95%; Al—2%	de —200 à +1350
Chromel—copel	Mn—2%; Si—1%	de —50 à +800
Cuivre—constantan	Ni—43%; Cu—57%	de —200 à +600

Températures basses et températures hautes. La mesure de très hautes températures (milliers de degrés et plus) se heurte à l'obstacle résidant dans le fait qu'il n'existe pas de thermomètres à éléments difficilement fusibles qu'on aurait pu mettre en contact avec des objets aussi chauds. Aussi dans ce domaine de températures le corps fortement échauffé devient-il lui-même le corps thermométrique, tandis que la grandeur thermométrique est constituée par l'énergie qui en émane sous forme de lumière. Pour mesurer cette énergie, il n'est plus nécessaire d'assurer un contact direct avec sa source.

Les lois physiques utilisées ici et les appareils (pyromètres) à l'aide desquels est mesurée l'énergie de rayonnement sont l'objet du cours d'optique auquel on renvoie le lecteur. On ne notera ici que l'échelle thermodynamique de températures supérieures à 1063 °C est précisément établie, par décision du Comité international des poids et mesures, à l'aide d'un pyromètre.

La mesure de très basses températures (inférieures à 1 K) présente également de grandes difficultés. Tout d'abord, un contact direct, comme le montre l'expérience, du thermomètre avec le corps refroidi ne conduit pas longtemps à l'établissement entre eux d'une égalité de températures. En outre, un grand nombre de grandeurs thermométriques, utilisées à des températures plus hautes, s'avèrent inapplicables dans la gamme de températures étudiées: la pression des gaz diminue à tel point qu'elle ne se prête plus à la mesure, la résistance cesse d'être une fonction de la température, etc. Aussi dans ce cas, comme dans celui de hautes températures, le rôle de corps thermométrique est-il joué par la pièce froide. Comme il le sera montré au ch. VIII, les températures les plus basses s'obtiennent à l'aide des sels paramagnétiques. Cela permet d'utiliser en qualité de grandeur thermométrique la susceptibilité paramagnétique de ce sel, qui est une caractéristique fondamentale de ses propriétés magnétiques. On se heurte toutefois ici à des difficultés encore non surmontées concernant la mise en relation de la température ainsi mesurée avec l'échelle thermodynamique de températures. On n'est pas en mesure d'examiner ici ces problèmes en détail.

CHAPITRE II

THÉORIE CINÉTIQUE DE LA CHALEUR. PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

On abordera dans ce chapitre le côté énergétique du phénomène de changement d'état du gaz parfait et, en premier lieu, on examinera le processus de changement d'état du gaz avec la variation de sa température.

§ 20. Energie interne d'un gaz parfait

On sait que l'énergie moyenne de la molécule d'un gaz parfait, si l'on assimile ses particules à des points, se définit par l'expression

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{3}{2}kT.$$

Il faut noter encore une fois que cette expression n'est valable que pour des molécules-points qui ne peuvent effectuer que des mouvements de translation. Cette représentation du gaz ne se justifie que pour des gaz monoatomiques. Si, par contre, la molécule du gaz contient plus d'un atome, elle peut également accomplir d'autres mouvements, soit de rotation soit d'oscillation, qui se traduisent aussi par une certaine dépense d'énergie.

Limitons-nous pour l'instant aux gaz monoatomiques et écrivons l'expression pour l'énergie de toutes les molécules de la masse considérée du gaz. Si le gaz contient N molécules, leur énergie totale U est

$$U=\frac{3}{2}NkT. \qquad (20.1)$$

Rapportée à une mole, cette expression prend la forme

$$U=\frac{3}{2}N_0kT=\frac{3}{2}RT. \qquad (20.2)$$

Cette énergie porte le nom d'*énergie interne* du gaz parfait.

En général, l'énergie interne du corps est l'énergie totale de toutes les molécules, autrement dit leur énergie « invisible ». Elle comprend l'énergie cinétique du mouvement des molécules mêmes,

l'énergie cinétique du mouvement des atomes au sein de la molécule (si la molécule n'est pas monoatomique), l'énergie potentielle de l'interaction des atomes au sein de la molécule et même l'énergie cinétique des particules composant l'atome (des noyaux et des électrons). Elle n'inclut pas toutefois l'énergie cinétique que le gaz peut posséder s'il est animé en bloc d'un mouvement, ainsi que l'énergie potentielle qu'il peut posséder s'il se trouve dans un champ de forces quelconques.

L'énergie interne de la masse considérée du gaz parfait ne dépend, comme il s'ensuit des formules (20.1) et (20.2), que de la température et est indépendante de la pression, comme du volume du gaz. (Pour un gaz non parfait cela n'est pas vrai.)

Les formules données montrent que pour faire varier la température du gaz il est nécessaire de modifier son énergie interne. Or la variation de l'énergie, comme il s'ensuit de la mécanique, est en relation avec un travail: l'énergie du corps se modifie si ce dernier effectue un travail ou si l'on exerce sur le corps un travail et cette modification d'énergie est justement égale au travail accompli.

Il s'ensuit apparemment que la variation de température d'un gaz ou, en général, d'un corps quelconque ne peut être obtenue qu'aux dépens d'un travail mécanique: pour échauffer un corps, il faut produire un travail sur le corps, tandis que pour le refroidir, il faut créer des conditions permettant au corps lui-même d'effectuer un travail. L'expérience montre, en effet, qu'on peut modifier la température du corps en dépensant un travail mécanique correspondant (c'est justement sur quoi est basé le procédé le plus primitif d'obtention du feu). Comme on le montrera plus bas, le gaz peut également être échauffé aux dépens de l'accomplissement d'un travail.

§ 21. Quantité de chaleur

On sait toutefois que le gaz, comme tout autre corps, peut être échauffé ou refroidi par un autre procédé qui, à première vue, ne fait pas intervenir de travail. Ce procédé consiste à mettre le corps en contact avec un autre corps de température différente. On aboutit également au même résultat sans contact direct, quand deux corps de température différente sont séparés par un certain milieu ou même un vide. Dans le premier cas on dit que l'échauffement ou le refroidissement est dû à la conductibilité thermique et dans le second, au rayonnement.

De la formule (20.1) il s'ensuit que la variation de température du gaz est toujours liée à une modification de l'énergie. Quand cette variation est due à une dépense de travail, la cause de la variation est évidente, car le travail c'est justement une modification d'énergie. Donc, avec l'utilisation du procédé « par contact » il

y a, d'une certaine façon, apport (en cas d'échauffement) et cession (en cas de refroidissement) de l'énergie.

Le mécanisme de transfert de l'énergie dans le procédé « par contact » réside dans le fait que les particules des corps en contact échangent leur énergie au cours des collisions mutuelles, de sorte que les particules du corps plus chaud perdent de l'énergie et la transmettent aux particules du corps moins chaud. Donc dans ce cas, au lieu d'une variation d'énergie aux dépens d'un développement de travail, on aboutit au même résultat en transférant de l'énergie du mouvement désordonné des particules d'un corps aux particules de l'autre.

Par suite de circonstances liées au développement de la physique, on a pris l'habitude de dire quand la variation de la température (échauffement ou refroidissement) du corps est due au contact avec un autre corps que le corps reçoit ou cède une certaine *quantité de chaleur*.

Par suite, la quantité de chaleur est l'*énergie* transmise d'un corps à un autre au cours de leur contact (soit direct soit par l'intermédiaire d'un troisième corps) ou d'un rayonnement. En fait, dans le transfert de la chaleur on a également affaire à un travail, mais accompli dans ce cas non pas par des corps macroscopiques, animés de mouvements ordonnés, mais par des microparticules effectuant des mouvements désordonnés. Comme on le verra plus loin, cette circonstance est d'importance.

§ 22. Equivalent mécanique de la chaleur

Il n'existe aucune autre différence entre la chaleur et le travail (énergie). Aussi doit-on les mesurer en des unités identiques. Dans le système SI on prend pour unité de chaleur le joule (J). Mais en raison des causes historiques, jusqu'à ces derniers temps la quantité de chaleur était mesurée en calories et kilocalories. On a établi cette unité particulière pour la quantité de chaleur encore aux temps « antécinétiques », quand on interprétait la chaleur comme une substance particulière susceptible, tel un liquide, de s'écouler d'un corps à un autre. Aujourd'hui, quand l'équivalence de l'énergie et de la chaleur est devenue évidente, cette unité a perdu sa signification physique spéciale, mais par tradition s'est conservée en physique et en technique.

On définit la kilocalorie comme la quantité de chaleur absorbée (ou cédée) entraînant l'échauffement (ou respectivement le refroidissement) d'un kilogramme d'eau à la pression atmosphérique de un kelvin.

L'équivalence de la chaleur et de l'énergie a été montrée de façon particulièrement parlante dans les années 50 du siècle dernier par J. Joule qui, dans une série d'expériences laborieuses, a montré

que l'échauffement produit par une kilocalorie de chaleur est toujours identique à celui provoqué par un même travail. Bref, il apparut que

$$1 \text{ kcal} = 4186{,}8 \text{ J}.$$

On utilise également une unité mille fois plus petite que la kilocalorie, le gramme-calorie ou tout simplement la calorie (cal):

$$1 \text{ cal} = 4{,}1868 \text{ J}.$$

Le nombre établissant la relation entre l'unité mécanique du travail et l'unité de chaleur est appelé *équivalent mécanique de la chaleur*:

$$I = 4186{,}8 \text{ J/kcal} = 4{,}1868 \text{ J/cal}.$$

La grandeur inverse est dénommée *équivalent thermique du travail mécanique*

$$I' = 2{,}39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal/J} = 0{,}239 \text{ cal/J}.$$

Dans la suite de l'exposé on n'utilisera pas ces équivalents. Au cas où dans une même équation figureront la quantité de chaleur et le travail ou l'énergie, on considérera que ces grandeurs sont mesurées dans les mêmes unités (en calories ou en joules indifféremment).

§ 23. Premier principe de la thermodynamique

Le changement d'état de tout corps ou système de corps s'accompagne, en principe, d'un travail développé par ce système ou d'un travail recueilli par le système soumis à l'action des forces extérieures. Ce travail peut être exprimé en fonction des paramètres définissant l'état du système.

Si, comme on l'a déjà appris, l'état du corps est défini par deux des trois paramètres p, V et T, alors, dans le cas général, la variation de n'importe lequel d'entre eux doit s'accompagner d'un travail extérieur.

C'est ainsi qu'une variation de la température du gaz, c'est-à-dire son échauffement ou son refroidissement, peut se réaliser par une dépense de travail mécanique extérieur (échauffement) ou aux dépens d'un travail effectué contre les forces extérieures (refroidissement).

Ce travail mécanique s'effectue par compression du gaz sous l'effet d'une force extérieure, quand le gaz s'échauffe, ou par détente du gaz, le travail étant développé par ce dernier qui en même temps se refroidit. La variation de volume du gaz peut être atteinte sans variation de sa température (voir plus bas); dans ce cas le travail exigé est moindre.

Toutefois, comme il a été indiqué, l'état du gaz (ou d'autres corps) peut être modifié en lui communiquant, ou, au contraire, en lui retirant, une *certaine quantité de chaleur*, autrement dit en le mettant en contact avec un corps plus chaud ou plus froid.

Quel sera le travail développé au cours de ce mode de changement d'état? La réponse est fournie par le *principe de la conservation de l'énergie*. Si l'on cède au gaz (ou à un autre corps) une certaine quantité de chaleur dQ, cela se traduira, en principe, par un travail dA et par une variation de dU de son *énergie interne*.

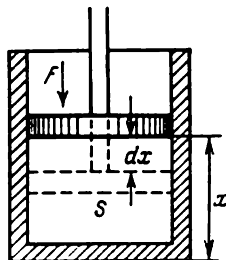


Fig. 31.

Le principe de la conservation de l'énergie stipule que *le travail réalisé par le système est égal à la différence entre la quantité de chaleur reçue par le système et la variation de son énergie interne*:

$$dA = dQ - dU,$$

ou

$$dQ = dU + dA. \qquad (23.1)$$

Cette équation traduit la loi fondamentale de la nature, le principe de la conservation de l'énergie appliquée à l'énergie mécanique et calorifique. Cette loi a reçu le nom de *premier principe de la thermodynamique*.

Travail avec changement de volume du gaz. Il n'est pas difficile de calculer le travail en relation avec la détente ou la compression du gaz, c'est-à-dire avec la variation de son volume. Soit un gaz remplissant un cylindre fermé par un piston mobile dont la surface est S (fig. 31). Supposons que sous l'action de la force extérieure F le piston s'est abaissé à la distance dx en comprimant de ce fait le gaz. Le gaz se comprimera jusqu'à ce que la force F soit équilibrée par celle agissant sur le piston de la part du gaz et égale à pS, où p est la pression du gaz. Le travail dA dépensé au déplacement du piston à la distance dx est évidemment égal à $pS\,dx$. Mais $S\,dx$ n'est autre chose que la variation du volume gazeux dV avec la compression, c'est-à-dire

$$S\,dx = -dV,$$

d'où

$$dA = -p\,dV. \qquad (23.2)$$

Par contre, avec la détente du gaz, c'est-à-dire avec l'augmentation du volume de dV, le gaz fournit lui-même un travail, nécessaire pour surmonter l'action des forces extérieures, égal à $+p\,dV$.

La variation de volume du gaz s'accompagne d'un travail égal au produit de la pression sous laquelle se trouve le gaz par sa variation de volume.

La formule (23.2) se vérifie non seulement pour le gaz, mais également pour tout corps. Si avec le changement d'état du corps le travail n'est fourni qu'aux dépens de la seule variation de volume, le premier principe de la thermodynamique peut alors s'écrire sous la forme :

$$dQ = dU + p\,dV. \tag{23.3}$$

Il se peut que le changement d'état des corps s'accompagne de la variation des paramètres électriques, magnétiques, etc., dans ce cas on doit introduire dans le second membre de l'équation des termes correspondants : énergies électrique, magnétique, etc. On se limitera ici au seul examen de la variation des facteurs tels que p et V.

Il est possible de calculer le travail extérieur également dans le cas où la variation des paramètres d'état n'est pas infiniment petite.

Si le corps passe de l'état *1* à l'état *2*, le travail correspondant A se détermine alors par intégration de l'équation (23.2) :

$$A = \int_1^2 dA = \int_1^2 p\,dV.$$

Cette intégrale peut être définie graphiquement. En effet, l'état du corps se caractérise, comme il a été indiqué, par la position du

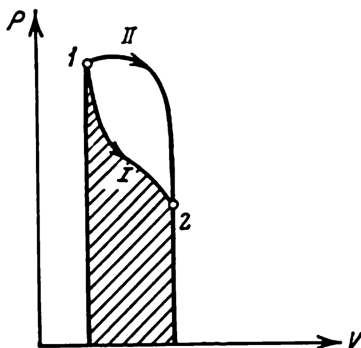


Fig. 32.

point sur la courbe $p = f(V)$. Par suite, si la fonction $p = f(V)$ est représentée graphiquement, par exemple si cette fonction est exprimée par la courbe *I* de la figure 32, alors

$$\int_1^2 p\,dV$$

est égale à l'aire hachurée se disposant sous la courbe.

Si le passage de l'état *1* à l'état *2* s'effectue de manière que la variation de la pression en fonction du volume se traduit par la courbe *II*, le travail correspondant à ce changement sera alors tout à fait autre.

Le travail extérieur accompli par le corps (ou recueilli par ce corps) avec la variation de volume dépend de la séquence d'états pris par le corps depuis l'état initial jusqu'à l'état final.

En ce qui concerne l'énergie *interne* U, elle *ne* dépend *que* de l'état du corps et sa variation ne dépend pas des états intermédiaires pris par le corps.

Aussi l'équation (23.3) peut-elle être récrite de la sorte:

$$\int_1^2 dQ = U_1 - U_2 + \int_1^2 p\,dV,$$

où U_1 et U_2 désignent les valeurs de l'énergie interne du corps dans les états *1* et *2* respectivement.

Dans le cas particulier, où en fin du cycle de changements d'états le corps se retrouve dans l'état initial, c'est-à-dire quand $U_1 = U_2$, on dit que le processus de transformation d'états est fermé ou *cycli*

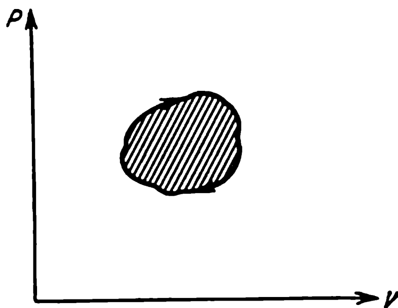


Fig. 33.

que. On représente un tel processus par une courbe fermée (fig. 33) et le travail fourni ou reçu est alors déterminé par l'aire hachurée.

Il va de soi que si le travail

$$A = \int p dV$$

est positif au cours du cycle, c'est-à-dire que le corps lui-même développe un travail contre des forces extérieures, cela signifie qu'il a reçu *de l'extérieur* une quantité égale Q de chaleur. Si, par contre, le travail A du cycle est négatif, c'est-à-dire que le corps a subi un travail effectué par des forces extérieures, il y a alors dégagement d'une quantité de chaleur Q égale.

Ainsi donc, dans un processus cyclique on a:

$$Q = A.$$

Le lecteur ne doit pas s'étonner de la forme inhabituelle de la courbe $p = f(V)$ représentée sur les figures 32 et 33 quand, sur certains secteurs, la pression croît avec l'augmentation du volume. La dépendance « normale », lorsque la pression varie en raison inverse du volume du gaz, ne s'observe qu'à une température constante, c'est-à-dire au cours d'un processus isotherme. Or le cas examiné correspond à un processus au cours duquel le volume du gaz varie, quand ce dernier subit (ou quand il fournit lui-même) du travail, la température du gaz aux différents stades de cette variation de volume *n'étant pas la même.*

Il n'y a rien d'étonnant à ce que le gaz, tout en se détendant (par suite de la montée du piston), puisse augmenter sa pression, nonobstant l'accroissement de volume, par suite d'une très forte élévation de la température aux dépens de la source chaude (et, inversement, avec la compression, le gaz peut céder de la chaleur à un corps plus froid, sa pression baissant).

Cela explique également le fait qu'en passant d'un même état initial (p_1, V_1) à un même état final (p_2, V_2), mais par des états intermédiaires différents, on n'obtient pas le même travail et, par suite, dans un processus cyclique le travail n'est donc pas nul. C'est précisément sur quoi se fonde le travail de toutes les machines thermiques (moteurs).

Faut-il souligner qu'aucun travail positif ne peut être obtenu d'un corps si au cours d'un processus cyclique la température de ce dernier demeure constante (autrement dit, si le processus est isotherme). Dans un gaz, un tel processus *cyclique* isotherme est, à proprement parler, impossible, car si la variation de pression avec le volume s'effectue suivant une isotherme, le retour à l'état initial ne peut se réaliser que suivant la même isotherme; mais un tel processus n'est plus cyclique au sens mentionné plus haut.

Processus quasi statiques. Avec l'établissement de l'équation (23.2) pour le travail du gaz en rapport avec la variation de son volume, on a implicitement admis qu'au cours de *tout* le processus de variation de volume la pression en tous les points du gaz reste la même à tout moment. Dans le cas contraire, la valeur de la pression p serait complètement indéterminée. Or il n'est pas aussi simple d'assurer la constance de pression dans tout le volume du gaz (comme d'ailleurs de tout corps) pendant sa dilatation ou sa compression.

Si la dilatation ou la compression du gaz est *rapide*, l'égalisation des pressions en ses différents points retarde quelque peu. Sous l'effet de la différence de pression, des courants, ainsi que des tourbillons gazeux apparaissent aux vitesses variant de place en place. Ces courants, pour se créer, exigent un certain travail. En outre,

dans les différentes parties du gaz peuvent s'observer des températures et des pressions différentes.

Bref, en cas de rapide variation du volume le gaz ne se trouve pas en *état d'équilibre*. Pour qu'au cours de la variation du volume (ou d'une autre grandeur caractérisant l'état) le gaz soit en équilibre, il faut que ce processus se déroule lentement et, à la limite, infiniment lentement. Dans ce cas tous les écarts de l'équilibre auront le temps de se résoudre et le gaz passera par une *série d'états d'équilibre* se substituant l'un à l'autre.

Ces processus sont dits *quasi statiques*, car dans ce cas à tout moment l'état du gaz diffère peu de l'état statique pour lequel les paramètres d'état sont les mêmes dans tout le volume. Il est évident que seuls les processus quasi statiques se prêtent à une représentation graphique en forme de courbes, semblables à celles données à la figure 32 ou à la figure 4 (p. 35). Un processus non quasi statique ne peut être représenté graphiquement. L'équation (23.2) et ses corollaires ne s'appliquent qu'à des processus quasi statiques. (Pour plus de détail, voir ch. VI).

Si le processus de variation de volume, c'est-à-dire la compression ou la dilatation, se réalise de façon non quasi statique, le travail accompli pendant la compression ou la dilatation sera alors inférieur à celui correspondant au processus quasi statique. Les considérations suivantes permettent d'expliquer ce fait. Supposons qu'à l'origine le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston (voir fig. 31) se trouve d'abord en équilibre ; cela signifie que la pression du gaz p au sein du cylindre est égale à la pression extérieure. Admettons que pour des raisons quelconques le gaz commence à se détendre (de façon non quasi statique), autrement dit le piston commence à monter vers le haut. La pression extérieure p_1 est donc devenue inférieure à la pression d'équilibre p et, par suite, le travail extérieur

$$p_1\, dV < p\, dV.$$

Réciproquement, pour une compression non quasi statique du gaz la pression extérieure p_1 est supérieure à la pression d'équilibre et, par suite, le travail (cette fois il est négatif)

$$-p_1\, dV < -p\, dV.$$

Et c'est seulement pour un processus quasi statique que la pression extérieure diffère infiniment peu de celle d'équilibre et, par suite, le travail fourni dans ce cas est maximal.

Plus encore, le gaz peut se détendre en n'effectuant aucun travail. Ce cas peut se réaliser en réunissant l'un à l'autre deux récipients dont l'un est rempli de gaz et l'autre vide. Le gaz s'écoulera d'un récipient dans l'autre et occupera, par suite, un volume plus grand. Mais dans ce cas aucun travail (extérieur) ne sera accompli

(car il n'existe pas de forces extérieures que ce travail doit surmonter). C'est ce qu'on appelle le processus de détente dans le vide (voir p. 136). En effet, tout au cours de ce processus le gaz ne demeure pas en équilibre (aussi lent qu'il soit).

§ 24. Capacité calorifique des gaz parfaits

Déterminons maintenant la quantité de chaleur qu'un gaz parfait doit recevoir pour s'échauffer ou céder pour se refroidir.

De ce qui a été dit au paragraphe précédent il s'ensuit que la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier la température du gaz est fonction du travail fourni, c'est-à-dire de la variation du volume que cela entraîne.

Si le gaz échauffé ou refroidi est contenu dans un récipient fermé de tous côtés et dont le volume ne peut varier (on négligera la dilatation thermique du matériau du récipient), la chaleur dQ qu'il a reçue est alors exclusivement dépensée à la variation de son énergie interne. La pression du gaz croîtra suivant la loi déjà connue. Si, par contre, le gaz se trouve enfermé dans un cylindre, représenté à la figure 31, il se détendra et accomplira le travail de montée du piston, la pression demeurant constante. La chaleur reçue dans ce cas se détermine au moyen de l'équation (23.3):

$$dQ = dU + p\,dV.$$

Il est évident qu'avec une pression demeurant constante, il faut une plus grande quantité de chaleur.

La quantité de chaleur nécessaire pour échauffer un gaz dépend de la quantité de gaz chauffé, ainsi que du nombre de degrés dont sa température doit varier. Plus l'une et l'autre sont grandes, plus la quantité de chaleur sera importante. Aussi pour la caractéristique des propriétés calorifiques du gaz, comme d'ailleurs de tout autre corps, utilise-t-on une grandeur particulière: la *capacité calorifique*.

On appelle capacité calorifique d'un corps la quantité de chaleur qu'il doit recevoir ou céder pour faire varier sa température de 1 K.

La capacité calorifique rapportée à l'unité de substance porte le nom de *chaleur spécifique*. Elle caractérise non pas le corps mais la substance dont il est constitué.

La capacité calorifique rapportée à une mole de substance est appelée *chaleur molaire*. Comme la chaleur spécifique, elle caractérise également la substance.

De la définition de la capacité calorifique il s'ensuit que la capacité calorifique du corps s'exprime en J/K. En conséquence, la chaleur spécifique se mesure en J/kg·K, tandis que la chaleur molaire se mesure en J/mol·K.

Si la quantité de chaleur s'exprime en calories, la chaleur spécifique est mesurée en cal/g·K, tandis que la chaleur molaire l'est en cal/mol·K. Il est évident que

1 cal/g·K = 4186,8 J/kg·K, 1 cal/mol·K = 4,1868 J/mol·K.

Il existe un rapport évident entre la chaleur spécifique désignée ici par c et la chaleur molaire C:

$$c = C/\mu,$$

où μ est la masse molaire de la substance (qui est numériquement égale à la masse de la mole).

Si la mole d'une substance est échauffée non pas de un degré mais de dT degrés, la quantité de chaleur dépensée à cet effet est:

$$dQ = C\,dT,$$

d'où

$$C = \frac{dQ}{dT}. \qquad (24.1)$$

Supposons que l'échauffement se réalise à volume constant (V = const). La chaleur molaire correspondante s'appelle *capacité calorifique à volume constant* ou *chaleur molaire à volume constant* et est désignée par C_V:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V. \qquad (24.2)$$

Comme la chaleur, dans ce cas, n'est dépensée qu'à la variation de l'énergie interne dU, alors $dQ = dU$ et

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \qquad (24.3)$$

De là on tire que $dU = C_V\,dT$. On peut maintenant récrire l'équation du principe de la conservation de l'énergie (23.3) sous la forme:

$$dQ = C_V\,dT + p\,dV. \qquad (24.4)$$

Donc, la chaleur fournie au corps est dépensée à la variation de la température dT (variation de l'énergie interne) et à la variation du volume dV (qui est en relation avec le travail mécanique extérieur).

Si pendant l'échauffement c'est la pression qui reste constante, la capacité calorifique est alors appelée *capacité calorifique à pression constante* C_p (ou *chaleur molaire à pression constante*):

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p.$$

En se basant sur les résultats de la théorie cinétique des gaz, il est facile de calculer les chaleurs molaires du gaz parfait.

§ 25. Capacité calorifique des gaz monoatomiques

Pour un gaz parfait monoatomique l'énergie interne d'une mole, comme on l'a vu, est égale à $U = \frac{3}{2}RT$; et, par suite,

$$C_V = \frac{3}{2} R. \tag{25.1}$$

Si l'on divise cette valeur de la chaleur molaire par le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme, c'est-à-dire par le nombre d'Avogadro, on obtiendra l'apport moyen de chaque molécule dans la capacité calorifique du gaz:

$$\frac{3}{2}\frac{R}{N_0} = \frac{3}{2}k.$$

Donc, avec l'élévation de la température de 1 kelvin, l'énergie de chaque molécule augmente en moyenne de 3/2 k joules.

La capacité calorifique C_p d'un gaz parfait à pression constante est supérieure à la capacité calorifique C_V à volume constant de la grandeur du travail développé par une mole de gaz se détendant avec l'élévation de la température de 1 K. Ce travail est égal à $p\frac{dV}{dT}$. Donc,

$$C_p = C_V + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{3}{2}R + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \tag{25.2}$$

Or pour une mole d'un gaz parfait $pV = RT$, donc $p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = R$ et

$$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R. \tag{25.3}$$

Il s'ensuit des formules (25.1) et (25.3) que la capacité calorifique à pression constante est supérieure à la capacité calorifique à volume constant de la grandeur R:

$$C_p - C_V = R.$$

La constante universelle des gaz est donc numériquement égale au travail fourni par une mole de gaz parfait au cours de la détente causée par l'élévation de la température de 1 kelvin.

Puisque $R = 8{,}314$ J/mol, les chaleurs molaires C_V et C_p prennent les valeurs suivantes:

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\cdot 8{,}314 = 12{,}47 \text{ J/mol}\cdot\text{K},$$

$$C_p = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2}\cdot 8{,}314 = 20{,}78 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

La constante universelle des gaz R peut s'exprimer également en cal/mol·K. Comme 1 J = 0,239 cal,

$$R = 1{,}988 \text{ cal/mol}\cdot\text{K} \approx 2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

On obtient dans ce cas pour C_V et C_p les valeurs suivantes:

$$C_V \approx 3 \text{ cal/mol·K}; \quad C_p \approx 5 \text{ cal/mol·K}.$$

La différence entre ces capacités calorifiques est:

$$C_p - C_V = R \approx 2 \text{ cal/mol·K}, \tag{25.4}$$

et leur rapport est

$$\gamma = C_p/C_V = 1{,}66. \tag{25.5}$$

On a donné au tableau 5 les valeurs expérimentales des chaleurs molaires qui concordent bien avec les données de calcul obtenues pour des gaz monoatomiques (or la théorie exposée, comme il a été spécifié, doit précisément s'appliquer à ce gaz). En effet, il s'ensuit de (25.1) que $C_V/R = 1{,}5$ et, d'après (25.4) et (25.5)

$$\frac{C_p - C_V}{R} = 1 \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1{,}66.$$

Comme il s'ensuit du tabl. 5, les données expérimentales concordent avec celles de la théorie.

Tableau 5

Capacité calorifique des gaz monoatomiques

Gaz	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$	Gaz	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$
Hélium	1,519	1,001	1,659	Crypton	—	—	1,68
Néon	—	—	1,64	Xénon	—	—	1,66
Argon	1,5	1,008	1,67				

Fonction calorifique. Si l'on fournit au gaz une certaine quantité de chaleur de manière que sa pression demeure constante, c'est-à-dire en lui permettant de se détendre librement, l'équation exprimant le premier principe de la thermodynamique peut alors être récrite sous la forme:

$$(dQ)_p = d(U + pV).$$

En effet,

$$d(U + pV) = dU + p\,dV + V\,dp.$$

Or si la pression demeure constante, $dp = 0$ et, respectivement,

$$d(U + pV) = dU + p\,dV.$$

Cela signifie que si l'échauffement ou le refroidissement du gaz (ou de tout autre corps) s'effectue à pression constante, la chaleur reçue ou cédée par le gaz devient alors égale à la variation de la

grandeur

$$I = U + pV,$$

qui a reçu le nom de *fonction calorifique* ou d'*enthalpie*. (En technique, on appelle souvent cette grandeur *contenu de chaleur*).

L'enthalpie peut également servir de paramètre définissant l'état du gaz, si le changement d'état se réalise à pression constante. Il va de soi que la capacité calorifique du gaz à pression constante peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie :

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{dI}{dT}.$$

Pour un gaz monoatomique *parfait*, l'enthalpie d'une masse donnée du gaz est proportionnelle à la température et ne dépend pas du volume occupé :

$$I = U + pV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT;$$

et, par suite,

$$C_p = \frac{5}{2} R.$$

Pour un gaz réel, l'enthalpie dépend du volume. Il est évident qu'à pression constante les propriétés de l'enthalpie I sont analogues à celles de l'énergie interne U à volume constant.

§ 26. Capacité calorifique des gaz et nombre de degrés de liberté des molécules

Pour la comparaison avec les résultats des calculs théoriques de la capacité calorifique, on a choisi les données expérimentales se rapportant à des gaz monoatomiques, c'est-à-dire à des gaz ne comportant qu'un seul atome (voir tabl. 5). Et ce n'est pas fait par hasard. L'un des principes sur lesquels se fonde la théorie cinétique ayant servi de point de départ de la théorie de la chaleur massique exposée ci-dessus est que les particules du gaz parfait peuvent être assimilées à des points ou, tout au moins, à des sphères infimes. Or cette conception des gaz se justifie au maximum pour les gaz monoatomiques.

L'énergie moyenne d'une telle particule est complètement définie par l'énergie cinétique moyenne de son *mouvement de translation* $m\overline{v^2}/2$. Cette énergie peut se représenter par la somme de trois termes : les énergies cinétiques du mouvement de la molécule suivant trois directions mutuellement perpendiculaires :

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z^2}}{2},$$

où v_x, v_y, v_z sont les composantes de la vitesse de la molécule suivant les trois axes de coordonnées. Le fait de l'agitation incessante

et désordonnée des molécules permet de considérer que les valeurs moyennes des énergies cinétiques suivant les trois directions sont mutuellement égales:

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2}=\frac{m\overline{v_y^2}}{2}=\frac{m\overline{v_z^2}}{2}=\frac{1}{3}\,\frac{m\overline{v^2}}{2}. \qquad (26.1)$$

Puisque d'après l'équation fondamentale de la théorie cinétique

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{3}{2}kT,$$

chaque terme de l'égalité (26.1) vaut $kT/2$.

La division de l'énergie cinétique de la particule en trois composantes indépendantes se justifie par le fait que la particule est considérée comme un point matériel libre possédant *trois degrés de liberté*.

Rappelons qu'on appelle nombre de degrés de liberté mécanique d'un système le nombre de coordonnées indépendantes définissant sa position et sa configuration dans l'espace. Il correspond donc à chaque degré de liberté de la molécule monoatomique une énergie égale à $kT/2$.

Si par exemple, on avait un gaz dont les molécules ne pouvaient se déplacer que suivant une certaine ligne (gaz à une dimension), l'énergie cinétique moyenne des molécules de ce gaz serait alors égale à $kT/2$. La chaleur molaire à volume constant pour un tel gaz serait égale non pas à $\frac{3}{2}R$ mais à $R/2$. Un gaz bidimensionnel, c'est-à-dire un gaz dont les molécules sont limitées dans leur mouvement par un plan quelconque, posséderait une capacité calorifique C_V égale à $\frac{2}{2}R = R$ *).

§ 27. Capacité calorifique des gaz diatomiques et polyatomiques

Les mesures effectuées sur des gaz non monoatomiques ont montré que leurs chaleurs molaires sont supérieures à celles des gaz monoatomiques. Cela se voit sur le tableau 6, où sont données pour une série de gaz polyatomiques les valeurs des grandeurs figurant au tableau précédent.

Le tableau montre que les gaz dont les molécules comprennent deux et plus d'atomes diffèrent des gaz monoatomiques par les valeurs des grandeurs C_V/R (et, par suite, de C_V) et C_p/C_V. Quant à la valeur de l'expression $(C_p - C_V)/R$, elle est la même pour tous les gaz. Cela signifie que, quelque soit le nombre d'atomes contenus dans la molécule, la différence entre les chaleurs molaires demeure

*) La couche de gaz retenue (adsorbée) par la surface du corps solide bénéficie des propriétés d'un gaz bidimensionnel.

Tableau 6

Capacité calorifique des gaz polyatomiques

Gaz	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p-C_V}{R}$	$\gamma=\frac{C_p}{C_V}$	Gaz	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p-C_V}{R}$	$\gamma=\frac{C_p}{C_V}$
Hydrogène (H_2)	2,44	0,995	1,41	Chlore (Cl_2)	3,02	1,09	1,36
Hydrogène chloruré (HCl)	2,54	1,02	1,40	Eau (vapeur, H_2O)	3,3	1,06	1,32
Azote (N_2)	2,45	1,005	1,404	Gaz carbonique (CO_2)	3,4	1,02	1,3
Oxyde de carbone (CO)	2,48	1,005	1,404	Ethylène (C_2H_4)	4,04	1,03	1,25
Oxygène (O_2)	2,50	1,004	1,401	Méthane (CH_4)	3,25	1,01	1,31
Oxyde azotique (NO)	2,51	1,005	1,4	Ammoniac (NH_3)	3,42	1,06	1,31

toujours égale à R, c'est-à-dire que la mole de tout gaz parfait en se détendant avec l'élévation de sa température de 1 K sous pression constante développe un même travail, égal à R.

Il s'ensuit du tableau que les gaz qui y sont mentionnées peuvent être divisés en deux groupes distincts: les gaz diatomiques pour lesquels C_V/R est voisin de 2,5, tandis que C_p/C_V l'est de 1,4 et les gaz dont les molécules comprennent trois et plus d'atomes. Les valeurs de C_V/R pour ces gaz sont aux alentours de 3, tandis que celles de C_p/C_V le sont aux alentours de 1,3.

Cela veut dire que pour les gaz du premier groupe (diatomiques) les valeurs des chaleurs molaires sont très proches l'une de l'autre et sont égales à

$$C_V=\frac{5}{2}R\approx 20{,}8\ \text{J/mol}\cdot\text{K}\approx 5\ \text{cal/mol}\cdot\text{K};$$

$$C_p=\frac{5}{2}R+R\approx 29{,}1\ \text{J/mol}\cdot\text{K}\approx 7\ \text{cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Et, par suite,

$$\frac{C_p}{C_V}=\frac{7}{5}\approx 1{,}4$$

Pour les gaz dont les molécules sont constituées de trois et plus d'atomes, les capacités calorifiques, comme il s'ensuit du tableau 6, ont les valeurs numériques suivantes:

$$C_V = 3R \approx 24{,}9\ \text{J/mol}\cdot K \approx 6\ \text{cal/mol}\cdot\text{K};$$

$$C_p = 3R + R \approx 33{,}3\ \text{J/mol}\cdot\text{K} \approx 8\ \text{cal/mol}\cdot\text{K},$$

d'où

$$\frac{C_p}{C_V}=\frac{8}{6}\approx 1{,}33.$$

Les données expérimentales présentées de la capacité calorifique se rapportent à des gaz soumis à des pressions relativement faibles (de l'ordre de une atmosphère) et possédant des températures voisines de l'ambiante. Dans ces conditions, les gaz réels diffèrent peu des gaz parfaits.

Comment expliquer les régularités de ces grandeurs de la capacité calorifique des gaz diatomiques et polyatomiques? La réponse nous est fournie par la loi dite d'équirépartition.

Loi d'équirépartition et capacité calorifique des gaz polyatomiques. Au paragraphe précédent, en étudiant la capacité calorifique des gaz monoatomiques, on a souligné que l'énergie cinétique moyenne des molécules se rapportant à un degré de liberté était égale à $kT/2$. Il était naturel d'admettre que si la molécule gazeuse avait possédé d'autres degrés de liberté, chacun de ces degrés aurait acquis une énergie cinétique égale à $kT/2$.

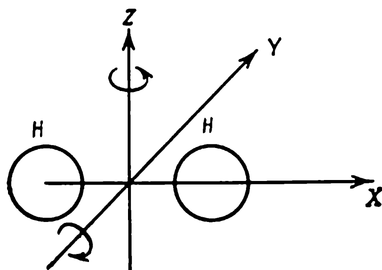


Fig. 34.

En effet, en physique statistique classique (c'est-à-dire non quantique) ce théorème se démontre (Boltzmann). Il peut être formulé ainsi : *si le système de molécules se trouve en équilibre thermique à la température T, son énergie cinétique moyenne se répartit régulièrement entre tous les degrés de liberté et pour chaque degré de liberté elle est égale à $kT/2$.*

(Un autre énoncé de cette loi s'exprime ainsi : si une composante quelconque de l'énergie du système est proportionnelle au carré de la coordonnée ou de la composante de la vitesse, la valeur moyenne de cette fraction d'énergie, pour l'état d'équilibre du système à la température T, sera alors égale à $kT/2$).

Ce théorème porte le nom de loi de répartition uniforme de l'énergie cinétique en degrés de liberté ou, plus brièvement, de *loi d'équirépartition.*

Cette loi permet de répondre à la question posée plus haut.

En ce qui concerne leur énergie interne, les gaz diatomiques et polyatomiques se différencient des gaz monoatomiques par le nombre de degrés de liberté de leurs molécules. Il faut donc, pour calculer l'énergie interne du gaz et, partant, sa capacité calorifique, savoir déterminer le nombre de degrés de liberté des molécules du gaz.

Examinons d'abord le plus simple des cas, celui de la molécule diatomique. On peut se la représenter sous forme d'un système composé de deux atomes distant l'un de l'autre (fig. 34). Si la distance entre les atomes ne varie pas (ces molécules seront appelées rigides), ce système possédera alors, en principe, six degrés de liberté.

En effet, la position et la configuration d'une telle molécule se définissent: par trois coordonnées de son centre des masses, qui déterminent le mouvement de translation de la molécule en bloc, et par trois coordonnées déterminant les rotations possibles de la molécule sur les axes mutuellement perpendiculaires X, Y, Z.

Toutefois l'expérience, comme la théorie, établit que la rotation de la molécule sur l'axe X (voir fig. 34), sur lequel se situent les centres des deux atomes ne peut avoir lieu qu'à de très hautes températures. Aux températures ordinaires, il n'y a pas de rotation autour de l'axe X, de même qu'il ne se produit pas de pivotement de l'atome isolé. Aussi, pour décrire les rotations possibles de la molécule étudiée, deux coordonnées suffisent.

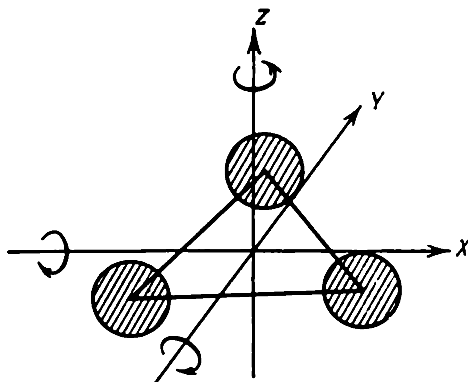


Fig. 35.

Le nombre de degrés de liberté d'une molécule diatomique rigide est donc cinq, dont trois de translation et deux de rotation.

Mais les atomes ne sont pas toujours liés rigidement l'un à l'autre; ils peuvent être animés d'oscillations l'un par rapport à l'autre. Dans ce cas il faut avoir encore une coordonnée pour la détermination de la configuration de la molécule, c'est la distance séparant les atomes.

Dans le cas général, une molécule diatomique possède donc *six* degrés de liberté: trois de translation, deux de rotation et un d'oscillation.

Si la molécule se compose de n atomes liés de façon souple, elle possède alors $3n$ degrés de liberté (chaque atome ayant trois degrés de liberté), dont trois sont de translation et trois de rotation, excepté le cas où les atomes se disposent le long d'une même droite, dans ce cas le nombre de degrés de liberté de rotation est deux (comme au cas d'une molécule diatomique).

A titre d'exemple, on a donné sur la figure 35 le modèle d'une molécule triatomique avec les trois axes X, Y, Z suivant lesquels

peut être décomposé le vecteur vitesse angulaire de la molécule. Ainsi donc, une molécule de n atomes non linéaires peut, en général, posséder $3n - 6$ degrés de liberté d'oscillation, tandis que les atomes linéaires n'ont que $3n-5$ degrés.

Dans nombre de cas le mouvement oscillatoire des atomes ne se déclenche pas. Mais si les oscillations des atomes au sein de la molécule ont lieu et si leur amplitude est suffisamment petite (par rapport à la distance qui les sépare), on peut alors assimiler ces oscillations à des oscillations harmoniques; les atomes dans ce cas constituent des oscillateurs harmoniques.

Or un oscillateur possède non seulement une énergie cinétique mais également une énergie potentielle (cette dernière étant due aux forces de rappel à l'état d'équilibre). Pour un oscillateur *harmonique*, comme on le sait de la mécanique, les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle sont égales entre elles. Donc si au sein de la molécule les atomes sont animés d'oscillations *harmoniques*, alors, d'après la loi d'équirépartition, il correspond à chaque degré de liberté d'oscillation $kT/2$ d'énergie cinétique et $kT/2$ d'énergie potentielle. Pour des oscillations anharmoniques (non harmoniques) cela n'est pas vrai.

Autrement dit, l'énergie correspondant à chaque degré de liberté d'*oscillation* est égale non pas à $\frac{1}{2}kT$, mais à $2\cdot\frac{1}{2}kT = kT$.

Après cela il n'est pas difficile de calculer la capacité calorifique des gaz polyatomiques.

Si le nombre de degrés de liberté de la molécule gazeuse est i, son énergie moyenne est égale à

$$i\frac{kT}{2},$$

tandis que l'énergie interne d'une mole de ce gaz est:

$$U=\frac{i}{2}RT. \qquad (27.1)$$

Respectivement les chaleurs molaires du gaz sont:

$$C_V=\frac{dU}{dT}=\frac{i}{2}R \qquad (27.2)$$

et

$$C_p=C_V+R=\left(\frac{i}{2}+1\right)R. \qquad (27.3)$$

Dans le calcul du nombre de degrés de liberté i, il faut doubler le nombre de degrés de liberté d'oscillation. On peut s'en dispenser en définissant autrement le nombre de degrés de liberté i; à savoir, si l'on définit ce nombre comme *le nombre de variables quadratiques indépendantes, qui définit justement l'énergie du système.*

En effet, l'énergie cinétique des mouvements de translation et de rotation de la molécule est proportionnelle à la somme des *carrés* des composantes correspondantes (indépendantes) des vitesses (linéaires et angulaires).

En ce qui concerne l'énergie des oscillations des atomes au sein de la molécule, réalisées, par exemple, le long de l'axe X, elle est égale à la somme de l'énergie cinétique, proportionnelle au *carré* de la vitesse $\left(\frac{dx}{dT}\right)^2$, et de l'énergie potentielle qui, comme on le sait, est proportionnelle à x^2, c'est-à-dire au *carré* de l'élongation x par rapport à la position d'équilibre. Ainsi donc, selon la nouvelle définition du nombre de degrés de liberté, on doit attribuer au mouvement d'oscillation de l'atome le long de l'axe considéré deux degrés de liberté, et la formule (27.1) devient applicable sans réserve (comparer avec le second énoncé de la loi d'équirépartition).

Les considérations présentées à propos du nombre de degrés de liberté possibles des molécules permettent d'interpréter les données expérimentales fournies ci-dessus sur la capacité calorifique des gaz polyatomiques.

Ainsi, par exemple, le fait que la capacité calorifique de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, ainsi que de certains autres gaz diatomiques est égale de façon assez précise à $\frac{5}{2}R$ signifie que le nombre de degrés de liberté des molécules de ces gaz est 5. Cela veut dire que les molécules de ces gaz peuvent être considérées comme rigides (les degrés de liberté d'oscillation n'étant pas excités). On peut en dire autant de certains gaz triatomiques. Néanmoins les résultats de l'expérience s'écartent dans ce cas de ceux prévus par la théorie. Il s'ensuit de la formule (27.2) que la capacité calorifique C_V des molécules triatomiques doit être égale à $\frac{6}{2}R = 3R$. Or la capacité calorifique de tous les gaz triatomiques mentionnés au tableau 6 est quelque peu supérieure à cette valeur (d'une grandeur qui ne peut être interprétée comme une erreur de mesure).

On se heurte également à des difficultés en tentant d'expliquer sur la base de la théorie exposée les valeurs de la capacité calorifique trouvées pour le chlore. La valeur de la capacité calorifique fournie au tableau 6 pour le chlore $C_V = 3{,}02R$ correspond à six degrés de liberté de la molécule de chlore. Or la molécule de chlore, étant une molécule diatomique, peut posséder soit cinq degrés de liberté, au cas où ses deux atomes sont liés de façon rigide $\left(\text{alors } C_V = \frac{5}{2}R\right)$, soit sept degrés de liberté (d'après la seconde définition du nombre i), si les atomes sont susceptibles d'osciller au sein de la molécule $\left(\text{alors } C_V = \frac{7}{2}R\right)$.

Comme on le voit, dans ce cas également la théorie de la chaleur

massique s'avère inadéquate. Cela tient au fait que la théorie donnée est incapable de tenir compte de façon due de l'énergie liée aux mouvements internes au sein de la molécule et auxquels la loi de l'équirépartition n'est pas toujours applicable.

Une dérogation importante aux résultats de la théorie est le fait de la dépendance de la capacité calorifique de la température, or, selon l'équation (27.2), elle devrait être pour un gaz donné à la valeur de i fixée une grandeur constante. L'expérience montre qu'avec l'abaissement de la température la capacité calorifique diminue.

Cette dépendance pourrait s'expliquer par ce qu'avec la modification de la température varie le nombre de degrés de liberté des molécules « mis en jeu », c'est-à-dire que les mouvements des molécules s'effectuant dans un intervalle de températures disparaissent dans un autre intervalle. Or cette hypothèse exige que la capacité calorifique varie par bonds avec la température. C'est qu'un mouvement quelconque peut se produire ou bien ne pas se produire ; dans le premier cas il lui correspond une énergie $kT/2$, dans le second cette énergie et l'apport de chaleur lié à cette énergie sont inexistants. Il se peut, évidemment, que la disparition (ou l'apparition) de tel ou tel mouvement de la molécule s'effectue non pas brusquement, mais par une variation graduelle de son intensité. Mais la loi d'équirépartition ne traduit pas ces faits; une même énergie est liée à tout degré de liberté *). Or la dépendance de la capacité calorifique de la température, comme le montre l'expérience, est de nature douce, sans heurts, la capacité calorifique variant graduellement. Cela signifie que la loi d'équirépartition de l'énergie suivant les degrés de liberté n'est pas tout à fait juste et n'a qu'une application limitée.

Capacité calorifique de l'hydrogène. L'hydrogène présente la particularité consistant dans une dépendance très marquée de sa capacité calorifique de la température. Si à la température ambiante la capacité calorifique de l'hydrogène à volume constant est égale à 5 cal/mol·K, pour une température d'environ 50 K (—223 °C), elle devient égale à 3 cal/mol·K, autrement dit l'hydrogène se conduit comme un gaz monoatomique possédant trois degrés de liberté.

La courbe de dépendance de la capacité calorifique de l'hydrogène de la température est donnée à la figure 36, où l'on voit que cette dernière s'abaisse progressivement avec la diminution de la température, ce qui, en principe, est inexplicable du point de vue de la théorie classique de la chaleur massique. On peut, il est vrai, supposer qu'avec la diminution de la température le nombre de molécules effectuant un mouvement de rotation décroît progressivement, mais il n'est toutefois pas clair pourquoi précisément une partie des molé-

---

*) Suivant l'heureuse expression de Sommerfeld, «les degrés de liberté se calculent mais ne s'estiment pas».

cules effectue ces mouvements, tandis que pour une autre partie ces degrés de liberté sont « exclus ».

On se heurte ici à l'un des nombreux cas, quand la physique classique se trouve incapable d'expliquer des faits d'expérience. Dans le cas considéré, le désaccord entre la théorie et l'expérience témoigne évidemment de ce que l'hypothèse consistant à assimiler les molécules à de petites sphères rigides dont les mouvements se conforment aux lois de la mécanique ne correspond pas à la réalité. Il est mainte-

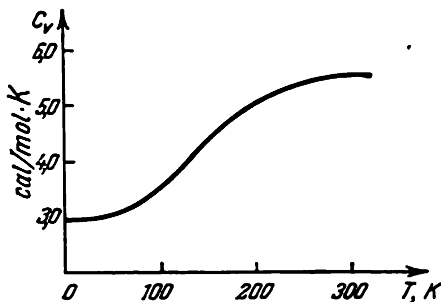


Fig. 36.

nant bien connu que les molécules se composent d'atomes en interaction mutuelle, tandis que les atomes possèdent une structure complexe et comportent de nombreuses particules encore plus petites qui se meuvent également de façon complexe. Or le mouvement des particules atomiques ne suit pas les lois de la mécanique classique et est régi par le « code de lois » de la mécanique quantique. Aussi tant qu'il s'agit de la capacité calorifique des gaz monoatomiques, qui n'est pas influencée par les mouvements interatomiques et l'énergie qui leur est associée, la théorie de la chaleur massique exposée ci-dessus se trouve-t-elle en complet accord avec l'expérience. Mais dans les molécules polyatomiques un rôle important revient aux processus se déroulant au sein des molécules et des atomes et avec lesquels sont sûrement en rapport les degrés de liberté d'oscillation, par exemple. Il est naturel que la théorie exposée, qui ne tient pas compte des propriétés quantiques propres aux systèmes atomiques, ne peut fournir dans ce cas que des résultats approximativement vrais. La théorie quantique, de son côté, explique complètement tous les faits expérimentaux se rapportant à la chaleur massique.

En particulier, dans le cas de l'atome d'hydrogène la théorie quantique montre que les molécules d'hydrogène peuvent occuper deux états différents — l'état de *parahydrogène* et celui d'*orthohydrogène* dont les capacités calorifiques doivent différer. La différence entre ces états est la suivante.

Il s'ensuit de la théorie quantique que les atomes (plus précisément, les noyaux atomiques) sont munis d'un certain moment cinétique (moment de la quantité de mouvement). Quand à partir de deux atomes d'hydrogène il se forme une molécule, ces moments des noyaux (ils sont, comme tous les autres moments, des grandeurs vectorielles) peuvent occuper soit des positions parallèles (↑↑), soit antiparallèles (↓↑) l'un par rapport à l'autre. L'existence des moments nucléaires, comme leurs orientations différentes, sont des corollaires de la mécanique quantique et ne peuvent être déduites de la mécanique habituelle. L'hydrogène dont les molécules sont composées d'atomes à moments nucléaires parallèles est appelé orthohydrogène, pour le différencier de l'hydrogène dont les moments nucléaires des atomes sont antiparallèles au sein de la molécule et qui porte le nom de parahydrogène.

L'hydrogène ordinaire contient les deux sortes de molécules, leur rapport réciproque dépendant de la température. A la température ambiante il est contenu dans l'hydrogène ordinaire environ 25 % de parahydrogène et avec l'abaissement de la température la teneur en parahydrogène s'accroît, de sorte qu'à 20 K l'hydrogène est presque entièrement composé de parahydrogène (99,8 %) *).

Les états ortho et para de l'hydrogène correspondent à des valeurs différentes de l'énergie du mouvement rotatoire, ce qui explique la différence des valeurs de la capacité calorifique de l'hydrogène dans ces deux états. Mais à des basses températures (au voisinage de 50 K) la capacité calorifique redevable au mouvement rotatoire des molécules s'annule. Et c'est pourquoi la capacité calorifique de l'hydrogène devient alors identique à celle des gaz monoatomiques.

La capacité calorifique d'autres gaz polyatomiques, de même que de l'hydrogène, chute avec l'abaissement de la température et tend vers la valeur de la capacité calorifique des gaz monoatomiques $\left(\frac{3}{2}R\right)$ toutefois cela se réalise à des températures très basses, quand la mesure directe de la capacité calorifique se heurte à des grandes difficultés.

Les mesures de la capacité calorifique permettent donc d'aboutir à des conclusions importantes sur la structure des molécules. Aussi ces mesures, surtout à des basses températures, présentent-elles une grande importance. De plus, la connaissance de la grandeur de la capacité calorifique et de sa dépendance de la température est nécessaire pour la solution de nombreux problèmes techniques.

---

*) Aux températures ordinaires la conversion ortho-para des molécules s'effectue lentement. Le processus s'accélère si l'hydrogène est mis en contact avec certains métaux.

§ 28. Variation d'état avec la modification du volume gazeux

De l'équation établissant le principe de la conservation de l'énergie (24.4)

$$dQ = \mathcal{C}_V dT + p\,dV$$

il s'ensuit que la chaleur reçue par le gaz peut entraîner une élévation de la température du gaz (dT) et une variation de son volume (dV). Dans les paragraphes précédents on a étudié, sous l'angle énergétique, le processus de variation de la température du gaz. Portons maintenant notre attention sur la détente et la compression d'un gaz parfait, c'est-à-dire sur la question du changement de son état avec la variation du volume.

On a montré que la quantité de chaleur nécessaire à la variation de la température du gaz est fonction des conditions dans lesquelles cette variation a lieu, c'est-à-dire si au cours de l'échauffement du gaz son volume ou sa pression demeurent constants, autrement dit, si la variation de la température s'effectue à volume constant ou à pression constante.

La compression et la détente du gaz peuvent également s'effectuer dans des conditions différentes, et des conditions de l'expérience dépend l'effet énergétique du processus, c'est-à-dire *le travail produit dans ce cas* (car la variation du volume du gaz est justement liée au travail).

On peut détendre et comprimer le gaz de manière que sa température demeure constante. Ce processus est dit *isotherme* ou à température constante. On peut le réaliser en plaçant le gaz dans un cylindre muni d'un piston, la température du cylindre étant maintenue constante. A cet effet on le place dans un thermostat qui est un appareil muni d'une source d'énergie (four électrique, chaudière, etc.) Si le contact du gaz avec le milieu du thermostat est bon, on peut arriver à ce qu'avec la production de l'énergie par le gaz la quantité de chaleur reçue de la source diminue et, inversement, avec l'absorption de l'énergie par le gaz cette quantité augmente et, partant, la température soit maintenue constante. Un dispositif spécial, le thermorégulateur, maintient automatiquement la température constante dans le thermostat.

Si, dans ces conditions, on déplace le piston vers le bas en appliquant une force extérieure (voir fig. 31), le gaz se comprimera et la force extérieure effectuera un travail. Inversement, avec la détente, le travail positif est développé par la force avec laquelle le gaz pousse le piston.

On peut également obtenir une variation de volume dans les conditions où le gaz ne reçoit pas et ne cède pas de chaleur. Cette variation est dite *adiabatique*. A la différence de la transformation à température constante exigeant un bon contact avec le milieu du

thermostat, la variation adiabatique exige, au contraire, une isolation thermique minutieuse du gaz du milieu environnant.

§ 29. Travail développé avec la variation de volume du gaz parfait à température constante

Pour déterminer le travail développé avec la variation de volume à température constante, il faut, selon l'équation (23.2), calculer l'intégrale

$$\int dA = \int p\, dV$$

suivant l'isotherme. On ne peut sortir p de sous le signe de l'intégrale, car la pression durant la détente varie constamment. Selon la loi de Boyle — Mariotte, elle varie en fonction du volume, c'est-à-dire

$$pV = RT = \text{const}, \quad \text{d'où} \quad p = \frac{RT}{V}.$$

Portant cette expression de p sous le signe de l'intégrale, on obtient pour le travail A développé avec la variation du volume de V_1 à V_2:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}. \qquad (29.1)$$

C'est l'expression du travail d'une détente (ou d'une compression) à température constante d'une mole de gaz parfait. Si la masse du gaz n'est pas égale à 1 mole, la formule (29.1) prend la forme:

$$A = \frac{M}{\mu} RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}, \qquad (29.2)$$

où M/μ est le nombre de moles.

Des formules (29.1) et (29.2) il s'ensuit que le travail d'une détente à température constante dépend non pas de la différence des volumes entre lesquels se réalise la détente, mais de leur quotient. Il en est de même pour la compression.

Comme d'après la loi de Boyle — Mariotte $p_1V_1 = p_2V_2$, il vient

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Aussi dans les formules (29.1) et (29.2) peut-on substituer au quotient des volumes l'inverse du rapport des pressions. Alors

$$A = \frac{M}{\mu} RT \operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2}.$$

Comme on l'a déjà indiqué, dans la détente à température constante la chaleur reçue par le gaz n'est dépensée qu'à l'accomplissement du travail extérieur. Inversement, dans la compression à tem-

pérature constante, le travail des forces extérieures est dépensé à l'augmentation de l'énergie interne (échauffement) des corps ambiants. De façon formelle, cela signifie que la capacité calorifique du gaz $\frac{dQ}{dT}$ est égale à ∞ (car $dT = 0$).

§ 30. Variation adiabatique du volume d'un gaz parfait

Dans une transformation adiabatique le gaz ne cède pas au milieu ambiant de la chaleur, de même qu'il n'en reçoit pas ($dQ = 0$). Le principe de la conservation de l'énergie prend alors la forme:

$$-p\,dV = C_V\,dT. \tag{30.1}$$

Cela veut dire que le travail lié à la variation du volume gazeux doit s'accompagner d'une variation de l'énergie interne et, partant, de la température. Le signe moins dans l'expression (30.1) signifie que l'accroissement du volume du gaz (détente) s'accompagne de l'abaissement de sa température, tandis que la compression se traduit par une élévation de la température. Dans le premier cas le travail est réalisé aux dépens de son énergie interne propre, aussi sa température s'abaisse-t-elle. Dans le second cas le travail est fourni par une force extérieure et aux dépens de ce travail augmente l'energie interne et, partant, la température du gaz.

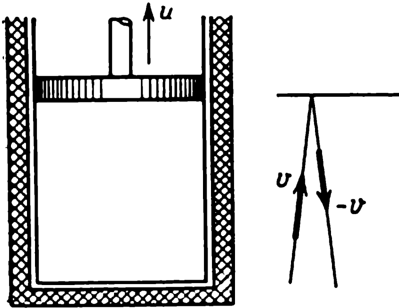


Fig. 37.

Il est facile de se représenter l'image « cinétique » de cette variation. Soit une enceinte avec le gaz en forme de cylindre muni d'un piston (fig. 37). Ce dernier monte vers le haut à la vitesse u. Imaginons une molécule se déplaçant à la vitesse v dans la même direction que le piston. Si la vitesse de cette molécule « poursuivant » le piston est v par rapport aux parois du cylindre, par rapport au piston elle est $v - u$. Après que la molécule aura rattrapé le piston et l'aura percuté de façon élastique, sa vitesse par rapport au piston demeurera $v - u$, comme précédemment, quoiqu'elle se meuve maintenant non pas à la suite du piston mais en s'éloignant de lui. Cela signifie que sa vitesse par rapport aux parois du cylindre doit être inférieure à ce qu'elle était avant de la grandeur $v - 2u$. Ainsi donc, toutes les molécules, en percutant le piston mobile, se réfléchissent sur lui avec une vitesse inférieure à celle qu'elles avaient eue avant le choc. Cela se traduit justement par une diminution de la vitesse moyenne

des molécules et, par suite, aboutit à un abaissement de la température.

De façon identique, le mouvement inverse du piston doit entraîner une élévation de la température.

Equation de Poisson. Avant de calculer le travail de la variation adiabatique du volume gazeux, il faut trouver le rapport entre le volume du gaz et sa pression, car dans la variation adiabatique il ne sera plus défini par la loi de Boyle — Mariotte. Pour cela il faut éliminer T de l'équation

$$C_V\,dT + p\,dV = 0. \tag{30.2}$$

On peut le réaliser en profitant de l'équation d'état

$$pV = RT,$$

qui une fois dérivée donne:

$$p\,dV + V\,dp = R\,dT, \text{ d'où } dT = \frac{p\,dV + V\,dp}{R}.$$

Portant cette valeur de dT dans (30.2), il vient:

$$C_V \frac{p\,dV + V\,dp}{R} + p\,dV = 0,$$

ou, après substitution à R de la valeur égale $C_p - C_V = R$, il vient

$$C_V V\,dp + C_p p\,dV = 0.$$

Notons le quotient des capacités calorifiques $C_p/C_V = \gamma$ et la dernière équation prendra alors la forme:

$$\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dV}{V} = 0. \tag{30.3}$$

En posant γ constant, on peut écrire:

$$\int \frac{dp}{p} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0.$$

Après intégration, il vient: $\mathrm{Log}\,p + \gamma\,\mathrm{Log}V = \text{const}$, ou

$$pV^\gamma = \text{const}. \tag{30.4}$$

C'est le rapport cherché entre la pression et le volume d'un gaz parfait dans une variation adiabatique du volume.

L'équation (30.4) s'appelle *équation de Poisson* ou équation de l'adiabatique et la grandeur $\gamma = C_p/C_V$ est l'*exposant de l'adiabatique.*

Dans l'intégration (30.3) on a admis que γ était constant. Rigoureusement parlant, ce n'est pas tout à fait exact. La capacité calorifique C_V et, par suite, C_p et γ peuvent varier avec la variation du volume, de la pression et de la température. Aussi l'équation de Poisson (30.4) n'est-elle rigoureusement vérifiée que pour un intervalle limité des valeurs des pressions et des volumes. Quant à l'équation différentielle (30.3), elle est rigoureuse.

Il s'ensuit de l'équation de Poisson qu'à la différence de la transformation isotherme, dans la variation adiabatique du volume gazeux

sa pression est en raison inverse non pas de la première puissance du volume, mais de V^γ, γ étant supérieur à l'unité, car $C_p > C_V$. Il va de soi que la courbe pression-volume ne sera plus une hyperbole.

Etant donné que $\gamma > 1$, la courbe $p = f(V)$ de la transformation adiabatique, dénommée *adiabatique*, est plus abrupte que l'isotherme, comme c'est montré sur la figure 38 représentant l'adiabatique et, à titre de comparaison, l'isotherme d'un gaz parfait. Une chute

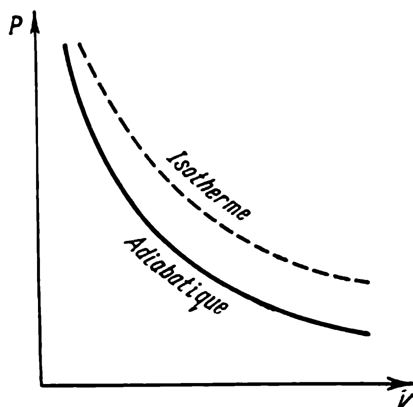


Fig. 38.

plus brusque de la pression avec l'augmentation du volume dans la transformation adiabatique s'explique par le fait que dans la détente adiabatique d'un gaz parfait sa pression diminue non pas seulement grâce à l'accroissement du volume, mais également par suite de l'abaissement conséquent de la température du gaz.

Il n'est pas difficile de trouver les rapports entre les autres paramètres du gaz dans la transformation adiabatique.

Ainsi, par exemple, en éliminant de l'équation (30.4) et de l'équation d'état $pV = RT$ la pression p, on obtient le rapport entre la température et le volume du gaz de la variation adiabatique. Portant dans l'équation (30.4) la valeur $p = RT/V$, il vient:

$$\frac{RT}{V} V^\gamma = \text{const},$$

ou

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \qquad (30.5)$$

(puisque R est une constante).

De même, en portant dans l'équation (30.4) la valeur V tirée de l'équation d'état, $V = RT/p$, on obtient le rapport entre la pression

et la température de la transformation adiabatique :

$$p\left(\frac{RT}{p}\right)^{\gamma}=\text{const}$$

et

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma}=\text{const}. \qquad (30.6)$$

En élevant les deux membres de l'égalité (30.6) à la puissance $1/\gamma$, il vient :

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=\text{const}. \qquad (30.7)$$

Il est clair que la remarque sur les limites de l'applicabilité de l'équation de Poisson se rapporte également aux formules (30.5) et (30.7).

§ 31. Travail développé avec la variation adiabatique du volume gazeux

Profitant de l'équation de l'adiabatique qu'on vient d'établir, on est en mesure maintenant de calculer le travail fourni par le gaz au cours de sa détente adiabatique (ou le travail dû aux forces extérieures comprimant le gaz).

Calculons le travail correspondant à la détente du gaz (1 mole) à partir d'un certain volume initial V_1 jusqu'au volume V_2. Comme toujours, le travail élémentaire pour une variation de volume de dV est

$$dA = p\,dV.$$

La liaison entre la pression du gaz p et son volume V est définie par l'équation de l'adiabatique (pour que la transformation soit équipondérante, elle doit s'effectuer le long de l'adiabatique) :

$$pV^{\gamma} = \text{const},$$

qui peut être écrite sous la forme :

$$pV^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma},$$

où p_1 est la pression initiale du gaz, V_1, son volume initial. D'où

$$p=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}.$$

Portant cette valeur de p dans la formule du travail, il vient :

$$dA=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}\,dV.$$

Pour obtenir le travail dû à la détente de V_1 à V_2, il faut intégrer l'expression dA dans ces limites:

$$A=\int_{V_1}^{V_2} p_1V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}=p_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

Après intégration, on obtient pour l'intégrale dans le second membre de l'égalité l'expression:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}=\frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}\right).$$

Aussi l'expression du travail prend-elle la forme:

$$A=\frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1}\cdot\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

Il s'ensuit de l'équation d'état que $p_1 = RT_1/V_1$, d'où l'on tire l'expression définitive:

$$A=\frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \tag{31.1}$$

Si la masse du gaz est M, cette formule prend la forme:

$$A=\frac{M}{\mu}\,\frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \tag{31.2}$$

Comme $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$, $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=\frac{T_2}{T_1}$. On peut donc présenter la formule du travail dans une variation adiabatique du volume sous la forme:

$$A=\frac{RT_1}{\gamma-1}\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)=\frac{R}{\gamma-1}(T_1-T_2)=C_V(T_1-T_2),$$

car $\frac{R}{\gamma-1}=C_V$.

La confrontation des expressions (31.1) et (29.2) montre que dans une détente adiabatique le travail fourni est inférieur à celui d'une détente isotherme (pour une même variation de volume). C'est évidemment en rapport avec la courbure plus accentuée de l'adiabatique devant celle de l'isotherme, car pour cette raison dans des conditions initiales identiques la pression de la transformation adiabatique en toute phase de la détente est inférieure à celle de la transformation isotherme.

Dans une détente adiabatique du gaz le travail dépend essentiellement de la valeur de l'exposant de l'adiabatique $\gamma = C_p/C_V$. Il est facile de voir que si $\gamma \to 1$, le travail de la détente adiabatique tend vers celui développé dans la transformation isotherme. On peut s'en convaincre en cherchant la valeur limite du second membre de l'équation (31.1) pour $\gamma \to 1$ (en utilisant le théorème de l'Hospital).

Pour les gaz polyatomiques, pour lesquels la valeur de γ est la plus proche de l'unité, la différence entre les travaux isotherme et adiabatique est la plus petite.

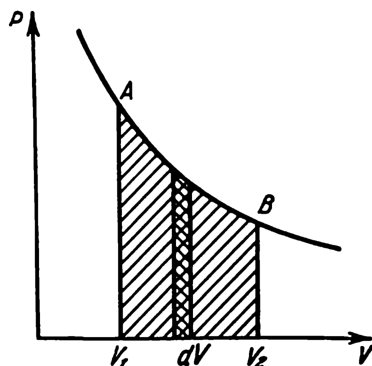


Fig. 39.

La comparaison de deux transformations examinées se facilite grandement en recourant à une représentation graphique de la variation du volume gazeux. Sur la courbe pression-volume (fig. 39) le

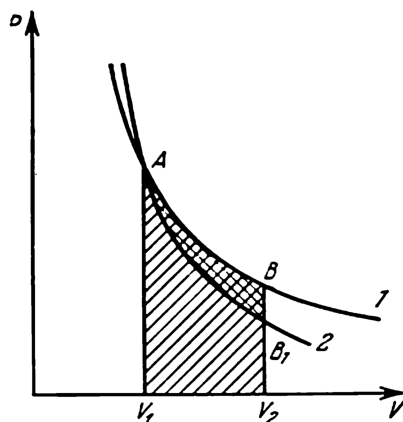


Fig. 40.

travail élémentaire dA dû à la variation du volume gazeux de dV sera représenté par l'aire limitée par la partie de la courbe AB et le segment de droite dV sur l'axe des abscisses (hachure croisée). Quant au travail de la variation du volume gazeux de la valeur V_1 à la

valeur V_2, égal à $\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$, il sera représenté par toute l'aire hachurée limitée par la portion correspondante de la courbe AB et le segment de droite de l'axe des abscisses.

Sur la figure 40 on a donné, à titre de comparaison, deux courbes *1* et *2* représentant l'isotherme et l'adiabatique d'un même gaz pour les conditions initiales identiques. Le travail de la variation isotherme du volume gazeux de V_1 à V_2 est égal à l'aire ABV_2V_1A, tandis que le travail correspondant de la détente adiabatique est égal à l'aire $AB_1V_2V_1A$ qui est évidemment plus petite (voir fig. 40).

Plus la constante de l'adiabatique γ est petite, plus la courbe adiabatique se rapproche de celle de l'isotherme et plus la différence entre les aires sous les courbes respectives est petite. A la limite, quand $\gamma \to 1$, l'adiabatique se transforme en l'isotherme.

§ 32. Transformation polytropique

Les transformations isotherme et adiabatique, étudiées ci-dessus, de la variation de l'état du gaz constituent des processus idéalisés: la première exige un contact idéal avec le milieu ambiant ou le thermostat, la seconde une isolation de nature non moins idéale. Ces deux transformations peuvent être envisagées comme des cas particuliers marginaux d'une transformation plus générale, dite *polytropique*. On appelle ainsi toute transformation d'état pour laquelle la capacité calorifique C demeure constante et égale à $\frac{dQ}{dT}$:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad \text{ou} \quad dQ = C\,dT.$$

Cherchons l'équation générale de la transformation polytropique (équation polytropique).

Selon le premier principe de la thermodynamique,

$$dQ = C\,dT = C_V\,dT + p\,dV,$$

ou

$$(C - C_V)\,dT = p\,dV. \tag{32.1}$$

De l'équation d'état cherchons, en dérivant, l'expression de dT, comme cela a été réalisé à la page 129 :

$$dT = \frac{p\,dV + V\,dp}{R}.$$

Portant cette expression dans (32.1) et substituant à R l'expression qui lui est égale $C_p - C_V$, il vient :

$$\frac{C-C_V}{C_p-C_V}(p\,dV+V\,dp)=p\,dV.$$

De là, on obtient facilement :

$$\left(\frac{C-C_V}{C_p-C_V}-1\right)p\,dV=-\frac{C-C_V}{C_p-C_V}V\,dp.$$

En séparant les variables et en faisant des transformations élémentaires, on obtient :

$$\frac{C-C_p}{C_p-C_V}\frac{dV}{V}=-\frac{C-C_V}{C_p-C_V}\frac{dp}{p}.$$

De là, en intégrant cette équation, on trouve :

$$\operatorname{Log} p+\frac{C-C_p}{C-C_V}\operatorname{Log} V=\text{const}.$$

Posons

$$\frac{C-C_p}{C-C_V}=n\,;$$

alors

$$pV^n = \text{const.} \qquad (32.2)$$

L'exposant n dans cette équation, égal à $\frac{C-C_p}{C-C_V}$, où C est la capacité calorifique du gaz dans cette transformation, est appelé *exposant polytropique*. Il est évident que pour une transformation adiabatique pour laquelle la capacité calorifique C est nulle (car $dQ = 0$), l'exposant $n = C_p/C_V = \gamma$. Dans une transformation isotherme pour laquelle la capacité calorifique est infinie (car $dT = 0$), l'exposant n est égal à l'unité.

Si dans l'expression de n on pose $C = C_p$, on obtiendra de l'équation (32.2), comme ça doit l'être, que $p =$ const. De même, si l'on pose $C = C_V$, n devenant alors ∞, on obtiendra $V =$ const, de quoi il est facile de se convaincre en élevant (32.2) à la puissance $1/n$.

Compressibilité adiabatique d'un gaz parfait. On a montré au § 5 que le coefficient (ou module) de compressibilité isotherme d'un gaz parfait est égal à $-1/p$. Si l'on modifie la pression du gaz dans des conditions adiabatiques, sa compressibilité deviendra autre. Cela tient à ce qu'avec la variation adiabatique de la pression il y a modification non seulement du volume, mais également de la température du gaz qui, de son côté, se répercute sur le volume. C'est ainsi que si l'on augmente la pression, c'est-à-dire si l'on comprime le gaz, ce dernier s'échauffe. Or l'échauffement du gaz entraîne une augmentation de son volume, qui compensera partiellement la diminution du volume due à la compression.

Il résulte donc de façon évidente des considérations qualitatives que dans une variation adiabatique la compressibilité du gaz doit être inférieure à celle de la variation isotherme.

La valeur quantitative du coefficient de compressibilité adiabatique qui, par définition, est

$$\chi=\frac{1}{V}\frac{dV}{dp},$$

s'obtient directement de l'équation (30.3):

$$\chi=-\frac{1}{\gamma p}.$$

La compressibilité adiabatique du gaz apparaît donc γ fois plus petite que celle de la compressibilité isotherme.

§ 33. Détente du gaz dans le vide

Les arguments avancés ci-dessus à propos des transformations thermiques se déroulant au sein des gaz sont fondés sur le principe de la conservation de l'énergie exprimé par l'équation (23.3):

$$dQ = dU + p\,dV.$$

En effet, le gaz renfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile exerce sur ce dernier une pression et, en se détendant, développe un travail. Dans une trasformation isotherme le travail est fourni aux dépens de la chaleur apportée de l'extérieur et dans une transformation adiabatique aux dépens de l'énergie interne. Dans ce dernier cas le gaz, en se détendant, se refroidit. En échange de l'énergie cédée par les molécules on obtient l'énergie cinétique du piston, si on lui communique une vitesse sensible, ou l'énergie potentielle, si, par exemple, avec le piston est soulevée une charge ou si un ressort est comprimé. Cette énergie peut être utilisée à la mise en mouvement d'une machine, si cette dernière est reliée de façon appropriée au piston.

Au contraire, dans une compression adiabatique l'énergie interne du gaz s'accroît aux dépens du travail des forces extérieures. Quant à l'énergie du corps fournissant ce travail, elle diminue.

Il faut cependant noter que la seule détente du gaz n'entraîne pas nécessairement son refroidissement, si la détente du gaz ne s'accompagne pas d'un travail. Cela veut dire que si un gaz parfait se détend dans les conditions où à l'enceinte dans laquelle il se trouve est raccordé un second récipient vide, sa température ne varie pas. Dans une telle *détente dans le vide* le gaz parfait n'accomplit pas de travail.

L'invariance de la température du gaz dans ce cas est le corollaire de ce que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du

volume occupé. Cela a été montré expérimentalement par Joule encore au siècle dernier (1845).

L'expérience de Joule était montée de la façon suivante : deux ballons, l'un rempli d'air sous une pression assez forte (environ 20 atmosphères) et l'autre vide (pompé), peuvent être reliés ensemble au moyen d'un robinet. Les deux ballons étaient immergés dans un calorimètre à eau soigneusement isolé du milieu environnant. Après l'écoulement d'un certain temps, suivant l'ouverture du robinet de connexion, on repérait la variation de température de l'eau dans le calorimètre. L'expérience a montré que la température du calorimètre ne variait pas. Cela démontrait que le gaz conservait également sa température primitive.

L'expérience de Joule peut également servir de démonstration expérimentale de ce que l'énergie interne du gaz (parfait) à température constante ne dépend pas du volume.

Des expériences postérieures, plus précises, ont montré que la détente dans le vide d'un gaz très fortement comprimé s'accompagne d'une variation de température. Mais cette variation de la température, comme il le sera montré au chap. VIII, est due au fait que le gaz était imparfait.

Au siècle dernier, quand la théorie cinétique n'avait pas encore reçu un développement suffisant, de nombreuses tentatives étaient entreprises pour démontrer expérimentalement la validité de la relation (23.1). Une fois que cela fut établi, elle a reçu le nom du premier principe de la thermodynamique.

Sous l'angle de la théorie cinétique, d'après laquelle l'énergie thermique est l'énergie des mouvements désordonnés des molécules, le premier principe n'est que l'expression du principe de la conservation de l'énergie.

§ 34. Mesure de la quantité de chaleur et de la capacité calorifique

Unités de la quantité de chaleur. On a défini ci-dessus l'unité de quantité de chaleur (la petite calorie) comme une quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1 g d'eau de 1 K à la pression atmosphérique. Mais comme la capacité calorifique de l'eau varie suivant la température, il faut préciser la température à laquelle est choisi cet intervalle de un degré.

En U.R.S.S. on a adopté la calorie dite du 20-ème degré pour laquelle l'intervalle convenu va de 19,5 à 20,5 °C. Dans d'autres pays, on a choisi la calorie du 15-ème degré (intervalle de 14,5 à 15,5 °C). La première vaut 4,181 J, la seconde 4,184 J. Quelquefois on choisit la calorie moyenne qui est égale à un centième de la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1 g d'eau jusqu'à 100 °C.

Mesure de la quantité de chaleur. Pour la mesure directe de la quantité de chaleur cédée ou reçue par un corps, on se sert d'instruments spéciaux, les *calorimètres*.

Sous sa forme la plus sommaire, le calorimètre se compose d'un récipient rempli d'une substance dont la capacité calorifique est connue, par exemple de l'eau (chaleur spécifique 1 cal/g·K).

La quantité de chaleur mesurée est transmise d'une manière ou d'une autre au calorimètre dont la température varie de ce fait. En mesurant cette variation de température ΔT, on obtient la chaleur Q:

$$Q = cm\Delta T,$$

où c est la chaleur spécifique de la substance remplissant le calorimètre, m sa masse.

Il faut tenir compte de ce que la chaleur est transmise non seulement à la substance du calorimètre mais également au récipient et aux différents dispositifs qui peuvent s'y trouver. Aussi, avant de procéder aux mesures, faut-il déterminer l'équivalent thermique du calorimètre, qui est la quantité de chaleur élevant de un degré le calorimètre « vide ». Parfois on introduit cette correction en ajoutant à la masse m_1 de l'eau une masse supplémentaire m^* dont la capacité calorifique est égale à la capacité calorifique du récipient et des autres parties du calorimètre. Dans ce cas on peut considérer que la chaleur est transmise à la masse d'eau égale à $M = m_1 + m^*$. La grandeur M est appelée équivalent aquatique du calorimètre.

Mesure de la capacité calorifique. On utilise également le calorimètre pour des mesures de la capacité calorifique. Dans ce cas, il faut connaître de façon précise la quantité de chaleur reçue (ou cédée) Q. Si Q est connue, on calcule la chaleur spécifique à l'aide de l'égalité

$$c = \frac{Q}{m\Delta T},$$

où m est la masse du corps étudié et ΔT, la variation de sa température due à la chaleur Q.

La chaleur est fournie au corps au sein du calorimètre, où l'on doit assurer que la chaleur fournie ne soit transmise qu'au seul corps étudié (et, bien sûr, au calorimètre également) et qu'elle ne se perde pas dans le milieu environnant. Or ces pertes de chaleur ne peuvent pas être évitées et leur prise en compte est le problème principal des mesures calorimétriques.

La mesure de la capacité calorifique des gaz se heurte à la faible densité de ces derniers, par suite la capacité calorifique de la masse introduite dans le calorimètre est petite. Aux températures ordinaires elle est de l'ordre de grandeur de la capacité calorifique du calorimètre vide, ce qui diminue inévitablement la précision des mesures. Cela concerne tout particulièrement les mesures de capacité

calorifique à volume constant C_V. Dans les mesures de C_p, ces difficultés peuvent être surmontées, si l'on laisse s'écouler le gaz étudié (sous pression constante) à travers le calorimètre (voir ci-dessous).

Mesure de C_V. La méthode proposée par Joly (1889) semble être l'unique méthode permettant la mesure directe de la capacité calorifique du gaz à volume constant. Le schéma de principe de cette méthode est donné à la figure 41.

Le calorimètre se compose d'une enceinte K dans laquelle on immerge deux sphères creuses en cuivre S_1 et S_2 suspendues aux extrémités d'un fléau d'une balance précise P et munies en bas de plateaux et en haut de réflecteurs. L'une des sphères est pompée à vide, tandis que l'autre est remplie du gaz étudié. Pour augmenter la capacité calorifique du gaz, il est introduit sous une importante pression (jusqu'à 20 atmosphères). La masse M du gaz introduit est déterminée à l'aide de la balance en rétablissant par des poids l'équilibre rompu avec l'introduction du gaz.

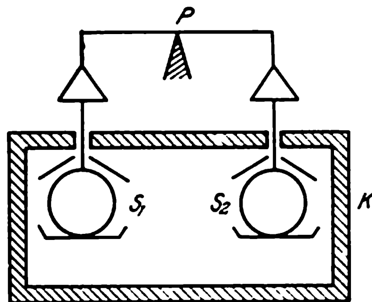


Fig. 41.

Une fois l'équilibre thermique entre les sphères et l'enceinte établi, on introduit dans cette dernière de la vapeur d'eau (les tuyaux d'amenée et de sortie de la vapeur sont disposés sur les faces avant et arrière de l'enceinte et ne sont pas représentés sur la figure 41). La vapeur se condense sur les deux sphères, en les réchauffant, et s'écoule dans les plateaux. Mais sur la sphère contenant le gaz la condensation est plus intense, car sa capacité calorifique est plus grande. Ce surplus de condensation sur l'une des sphères rompt de nouveau l'équilibre. En équilibrant la balance, on obtient la masse de liquide condensée en excès du fait de la présence du gaz dans la sphère. Si cet excès de masse de l'eau est m, en la multipliant par la chaleur de condensation de l'eau r, on trouve la quantité de chaleur dépensée à l'échauffement du gaz de la température initiale T_1 à la température de la vapeur d'eau T_2. En mesurant cette différence à l'aide d'un thermomètre, on obtient:

$$mr = Mc_V (T_2 - T_1),$$

où c_V est la chaleur spécifique du gaz. Connaissant la chaleur spécifique, on peut déterminer la chaleur molaire $C_V = \mu c_V$.

Mesure de C_p. On a déjà mentionné que pour mesurer la capacité calorifique à pression constante, on fait passer par le calorimètre le gaz étudié. C'est seulement par cette voie qu'on peut maintenir le gaz à pression constante, nonobstant l'apport de chaleur et l'échauffement, sans lequel on ne peut mesurer la capacité calorifique. A titre

d'exemple de cette méthode, décrivons l'expérience classique de Regnault (1862). La représentation schématique du dispositif utilisé est donnée à la figure 42.

Le gaz étudié passe du récipient A par un robinet H à travers un serpentin B immergé dans un vase contenant de l'huile et chauffé par une source de chaleur. La pression du gaz est commandée par le robinet H et sa constance est contrôlée par le manomètre M_1. En

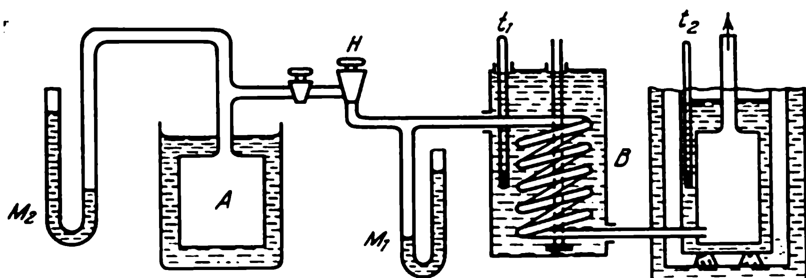


Fig. 42.

traversant le long serpentin, le gaz acquiert la température de l'huile, mesurée par le thermomètre t_1.

Le gaz réchauffé dans le serpentin est ensuite dirigé dans un calorimètre à eau, s'y refroidit jusqu'à une température T_2 mesurée par le thermomètre t_2 et sort à l'extérieur. En mesurant la pression du gaz dans le récipient A au début et à la fin de l'expérience (on se sert à cette fin du manomètre M_2), on évalue la masse du gaz M ayant traversé l'appareil.

La quantité de chaleur Q cédée par le gaz au calorimètre est égale au produit de l'équivalent aquatique m du calorimètre par la variation de sa température $T_2 - T_1$, où T_1 est la température primitive du calorimètre:

$$Q = m\,(T_2 - T_1).$$

D'autre part, la chaleur cédée par le gaz est égale au produit de sa masse par la chaleur spécifique et par la variation de la température du gaz depuis sa valeur initiale T jusqu'à la température atteinte dans le calorimètre. Mais la température du calorimètre varie de T_1 à T_2. La température moyenne du gaz dans le calorimètre est donc $(T_1 + T_2)/2$. La variation de la température du gaz est donc égale à $T - \frac{T_1+T_2}{2}$, tandis que la chaleur cédée par le gaz est

$$Q = Mc_p\left(T - \frac{T_1+T_2}{2}\right).$$

Ainsi donc,

$$m(T_2 - T_1) = Mc_p\left(T - \frac{T_1 + T_2}{2}\right),$$

d'où on tire l'égalité donnant la chaleur spécifique :

$$c_p = \frac{m(T_2 - T_1)}{M\left(T - \frac{T_1 + T_2}{2}\right)},$$

tandis que la chaleur molaire $C_p = \mu c_p$.

Mesure du rapport C_p/C_V. On a indiqué plus haut que le rapport des capacités calorifiques des gaz $\gamma = C_p/C_V$ est une quantité d'importance en théorie des gaz parfaits, car il détermine le nombre de degrés de liberté des molécules. De plus, cette grandeur entre dans l'équation de l'adiabatique. L'importance de cette grandeur réside encore dans le fait que sa connaissance permet d'éviter la mesure de C_V, qui présente toujours des difficultés. La valeur de C_V peut être obtenue à partir des mesures de C_p et de γ. Fort souvent on recourt à ce procédé.

Il y a plusieurs procédés de mesurer C_p/C_V. Le plus commode et également le plus précis est celui basé sur la mesure de la vitesse du son. En effet, la vitesse du son u dans le gaz se détermine à l'aide de la formule

$$u = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}},$$

où p est la pression du gaz, ρ, sa densité. Si p et ρ sont connus, alors, en mesurant la vitesse du son, on peut obtenir la valeur de la quantité $\gamma = C_p/C_V$. Cette méthode présente l'avantage de supprimer la mesure de la quantité de chaleur et de la température. Quant à la méthode permettant de mesurer la vitesse du son, elle sort du cadre de cet ouvrage.

CHAPITRE III

COLLISIONS DES MOLÉCULES ET PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT

Comme il a déjà été noté, les collisions entre les molécules jouent un rôle important dans tous les processus se déroulant dans les gaz. En particulier, ce sont les collisions qui sont « responsables » de l'établissement de la distribution équilibrée de Maxwell des vitesses. Les collisions jouent un rôle décisif dans le mécanisme de l'établissement de l'équilibre au sein des gaz. On peut même dire que les collisions constituent précisément le mécanisme qui assure le transfert du gaz à l'état d'équilibre ainsi que le maintient de cet état d'équilibre.

On étudiera plus en détail dans ce chapitre le problème des collisions et leur rôle dans l'établissement de l'équilibre.

§ 35. Mouvements moléculaires et phénomènes de transfert

Le calcul des vitesses des molécules gazeuses sur la base de l'équation fondamentale de la théorie cinétique

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{3}{2}kT$$

donne des valeurs numériques très grandes pour la vitesse des molécules. A la température ambiante, elle est égale (et l'expérience directe le confirme) à environ 500 m/s pour les molécules d'air et à 1800 m/s pour les molécules d'hydrogène. Ces valeurs paraissent invraisemblablement grandes, car, à première vue, elles contredisent des faits bien connus.

Eclairons-le par des exemples. A l'état d'équilibre la température du gaz est la même dans toutes les parties du volume occupé. Cela signifie que l'énergie cinétique moyenne des particules est partout la même. Si l'on échauffe d'une façon quelconque une certaine partie du gaz, on rompra de ce fait l'équilibre. Mais si l'on abandonne le gaz à lui-même, après un certain temps sa température redeviendra identique dans toutes ses parties. Vraisemblablement cette uniformisation de la température s'opère grâce aux mouvements incessants des molécules. Dans la partie échauffée du gaz il y a plus

de molécules rapides que dans les autres parties, mais à cause des mouvements moléculaires ces molécules rapides se précipitent vers les endroits où elles sont en nombre inférieur et, ainsi donc, leur nombre devient en moyenne le même partout.

Il est évident que simultanément il se produit un déplacement des molécules vers la zone chaude, de sorte que le nombre de particules dans l'unité de volume (et, par conséquent, aussi la pression) ne varie ni dans la partie chauffée ni dans les autres parties du gaz. Il ne se produit qu'un transfert d'énergie de la partie du gaz où elle est plus grande vers les endroits où elle est inférieure. Ce processus s'appelle *transmission de la chaleur.*

Il s'ensuit du fait que les vitesses des molécules sont très grandes que la température devrait s'égaliser très rapidement. Or l'expérience montre que la conductibilité calorifique des gaz est faible; il s'écoule un temps important avant que la température du gaz ne s'égalise, si l'une de ses parties est chauffée plus que les autres.

Autre exemple. Si à un gaz remplissant un certain volume on mélange un autre gaz, de manière que pour les mêmes température et pression la concentration du mélange dans l'une de ses parties soit supérieure, au bout d'un certain temps, comme le montre l'expérience, le mélange se répartit dans tout le volume et devient homogène. Cette égalisation de la concentration est due vraisemblablement au déplacement des molécules du gaz mélangé vers les endroits de leur moindre concentration et porte le nom de *diffusion.* La place des molécules déplacées du gaz mélangé est prise par d'autres molécules, de sorte que la pression du gaz demeure ici aussi invariable. Il ne se produit qu'un *transfert de la masse* du gaz mélangé.

Comme ce processus également est assuré par le mouvement des molécules dont les vitesses sont très grandes, il semble que la diffusion devrait être très rapide, les concentrations s'égalisant presque instantanément. Or l'expérience montre qu'à la pression atmosphérique la diffusion est un phénomène particulièrement lent et le mélange, en l'absence d'un mouvement du gaz dans son ensemble, peut durer des journées.

Enfin l'équilibre du gaz peut être perturbé, si à l'une de ses parties on communique une vitesse d'écoulement différente de celle des parties voisines. Dans ce cas également, grâce au *transfert de l'impulsion* (quantité de mouvement) des particules gazeuses plus rapides aux particules plus lentes, la vitesse d'écoulement de tout le gaz deviendra au bout d'un certain temps la même dans toutes ses parties. Ce phénomène porte le nom de *frottement interne* ou de *viscosité.* Là aussi la cause de l'égalisation de la vitesse d'écoulement du gaz sont les agitations thermiques de ses particules. L'expérience montre que le rétablissement de l'équilibre s'effectue de même plus lentement qu'on aurait pu s'y attendre, vu les grandes vitesses des mouvements moléculaires.

Comment expliquer que dans les trois exemples cités les phénomènes de trasfert s'effectuent lentement, quoique chaque fois ils se manifestent grâce aux mouvements rapides des molécules?

La raison de ce désaccord s'explique par le fait que dans tous ces phénomènes à l'établissement de l'équilibre contribuent non seulement les vitesses de mouvement des molécules, mais également leurs *collisions* qui, sans doute, s'opposent au mouvement des molécules.

Etant donnée l'énorme quantité de molécules contenues dans un gaz à pression ordinaire, il est difficile de s'imaginer qu'elles puissent parcourir leur trajectoire dans le gaz sans entrer en interactions entraînant une modification de la direction du mouvement, c'est-à-dire sans s'entrechoquer. La collision entre les molécules c'est justement le résultat de leur interaction.

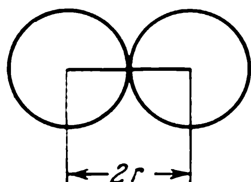


Fig. 43.

En principe, l'interaction des molécules peut aboutir à des résultats les plus variés. Les molécules peuvent être déviées de leur trajet rectiligne (se disperser), elles peuvent se décomposer en des parties plus simples (se dissocier), par exemple en atomes, etc.

On ne traitera dans ce chapitre que de la variation de direction du mouvement des molécules à la suite de la collision. Ce phénomène est souvent appelé *dispersion moléculaire.*

La modification de la direction du mouvement des molécules est produite par des forces d'interaction qui ne deviennent sensibles qu'à des faibles distances entre les molécules. Aussi la déviation des molécules de leur direction initiale ne se produit-elle qu'au cas de leur rapprochement suffisant. La variation de la direction du mouvement de la molécule d'un angle *apparent* sous l'action d'une autre molécule sera appelée *collision* des molécules.

C'est à une telle conception de la collision qu'est reliée la grandeur caractérisant les dimensions géométriques de la molécule. Dans ce cas on utilise les notions sur les dimensions des corps macroscopiques empruntées à la pratique courante. Imaginez, par exemple, la collision de deux boules de billard. La collision se traduit toujours par une variation de la direction primitive du mouvement des boules. Le rayon de chacune des boules mises en contact est évidemment égal à la moitié de la distance séparant leurs centres (fig. 43). De façon identique on peut évaluer le rayon de la molécule comme égal à la moitié de la distance entre son centre et le centre d'une autre molécule ayant provoqué la déviation de la direction initiale du mouvement de la première molécule.

Autrement dit, on assimilera dans l'étude des collisions des molécules ces dernières à des billes rigides élastiques. Cette approximation grossière (et notoirement incorrecte) se justifie en ce que

sous bien des regards les molécules se comportent en fait comme des billes rigides et élastiques.

En réalité ces « billes » constituent des systèmes complexes de particules chargées, de noyaux et d'électrons entre lesquelles sont mises en œuvre des forces d'attraction et de répulsion, qui dépendent de façon compliquée de la distance séparant ces « billes-molécules ». Quoiqu'on ne puisse dans ce cas parler du contact entre les « surfaces » des molécules, il est possible néanmoins de définir les dimensions des molécules comme la distance entre leurs centres dans la collision.

Le problème de collision des particules acquiert en physique une importance plus grande que celui de l'étude entreprise des collisions de molécules. Dans de nombreuses branches de la physique, on étudie l'interaction des particules entre elles ou celle des quanta de lumière et des particules de la matière, en particulier des noyaux atomiques. Cette interaction peut aboutir à des conséquences ou

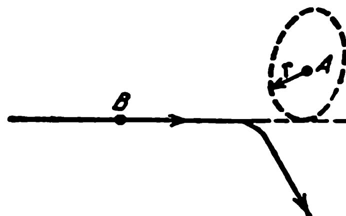


Fig. 44.

phénomènes divers. Ainsi, par exemple, l'interaction peut engendrer une diffusion élastique ou inélastique de la particule (ou du quantum de lumière, du photon), sa capture (c'est ainsi que le neutron peut être capturé dans certaines conditions par le noyau heurté et former avec lui un autre noyau), l'ionisation de l'atome, etc.

Dans tous ces cas, pour la caractéristique quantitative du phénomène, on introduit la notion de *section efficace*, ou de *section* tout court, du phénomène considéré. Cette notion est analogue à celle, déjà introduite, des dimensions de la molécule.

Soit une particule B se déplaçant de façon rectiligne (fig. 44). Faisons ensuite l'hypothèse que pour que se réalise tel ou tel phénomène qui nous intéresse dans l'interaction de cette particule et d'une autre particule A, il faut que la particule B passe suffisamment près de la particule A, par exemple à une distance non inférieure à une certaine valeur r. Si l'on trace autour de la particule A un cercle de rayon r dont le plan est perpendiculaire à la direction du mouvement de la particule B, on peut alors affirmer que l'interaction des particules A et B ne conduira à l'effet désiré qu'au cas où la direction de visée de la particule B, c'est-à-dire la droite coïncidant avec la direc-

tion du mouvement de son centre, passera par le cercle de rayon r.

La surface de ce cercle $\sigma = \pi r^2$ porte le nom de section du phénomène donné. En particulier, sur la figure 44 on a représenté le cas quand la collision a conduit à une déviation (diffusion) de la particule B de sa direction initiale du mouvement.

Si l'on assimile la collision des molécules à un choc de boules rigides, le rayon de ces molécules est alors égal à $r/2$, puisque dans une collision de deux boules la distance entre leurs centres est égale au double du rayon des boules (si les boules sont identiques). La surface de la section transversale d'une telle boule, c'est-à-dire l'aire de son grand cercle, est $\pi r^2/4$. Cela veut dire que la section transversale efficace de la molécule σ est 4 fois supérieure à l'aire de la section transversale de la molécule.

§ 36. Nombre moyen de collisions en l'unité de temps et longueur moyenne du libre parcours des molécules

Considérons toujours le gaz comme parfait, c'est-à-dire on admettra qu'à l'exception du moment même de la collision les molécules n'interagissent pas entre elles, ne sont pas sollicitées par des forces quelconques et, par suite, se déplacent de façon rectiligne. Au moment du choc la direction de la vitesse de la molécule varie, après quoi elle se meut de nouveau de façon rectiligne. La trajectoire de la molécule dans le gaz est donc une ligne brisée, semblable à celle représentée à la figure 45. Chaque brisure de la trajectoire marque le point de collision. La distance que la molécule franchit entre deux collisions successives est appelée *longueur du libre parcours*.

Comme le nombre de molécules dans le gaz est extrêmement grand, on ne peut s'attendre à une régularité dans le phénomène des collisions et les longueurs des secteurs rectilignes sur le trajet en zigzag des molécules peuvent varier. Aussi ne s'intéressera-t-on qu'à la longueur *moyenne* du libre parcours. Il en est de même du *nombre de chocs* subis par la molécule en l'unité de temps, aussi ne parle-t-on que de la valeur *moyenne* de cette grandeur.

Ces deux grandeurs interdépendantes, la longueur moyenne du libre parcours et le nombre moyen de collisions en l'unité de temps, sont les caractéristiques principales du phénomène de collisions des molécules gazeuses. En particulier, les entraves au phénomène de transfert, dont on a parlé plus haut, sont fonction du nombre de collisions. C'est justement le facteur qui détermine la longueur de la trajectoire que la molécule franchit entre deux points donnés du volume gazeux. Comme on le voit d'après la figure 45, la trajectoire réelle de la molécule entre les points A et B est beaucoup plus grande que la distance AB suivant la droite qui les joint. Il devient clair, par exemple, que le phénomène de diffusion, c'est-à-dire la pénétration

d'un gaz dans l'autre, ne peut s'effectuer rapidement, nonobstant la grande vitesse des molécules : les collisions dans une grande mesure compensent l'influence de la vitesse.

Le nombre moyen de chocs subis par la molécule gazeuse en l'unité de temps peut être calculé en s'appuyant sur des considérations fort simples. Les molécules seront assimilées à des billes rigides et

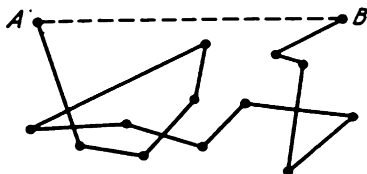


Fig. 45.

élastiques de rayon r. Soit une molécule se déplaçant en ligne droite dans un gaz où la répartition des molécules dans le volume est uniforme, de sorte que dans chaque centimètre cube évoluent n molécules. Supposons d'abord que toutes les molécules sauf une sont au repos. Dans ce cas la seule molécule en mouvement, après avoir franchi en 1 s une distance égale à sa vitesse moyenne $\bar{v}$, percutera toutes les molé-

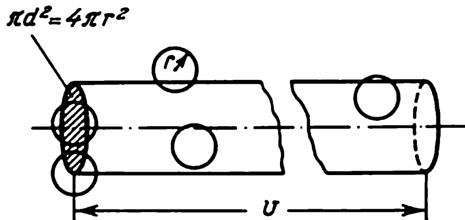


Fig. 46.

cules se trouvant sur son trajet. Ce seront les molécules dont les centres sont situés dans le volume du cylindre de longueur $\bar{v}$ et de surface de base égale à la section transversale efficace de la collision (fig. 46). Le volume de ce cylindre est $\sigma\bar{v}$, tandis que le nombre de molécules qu'il contient est $\sigma\bar{v}n$. Le nombre de chocs Z subis par une molécule isolée sera aussi le même :

$$Z = \sigma\bar{v}n. \quad (36.1)$$

Il est évident que la trajectoire de la molécule ne peut être rectiligne, vu qu'elle percute les autres molécules. En fait, la trajectoire parcourue par la molécule est en zigzag, comme c'est montré sur la

figure 47. Cela ne change rien cependant aux résultats du calcul; en posant que la molécule se meut en ligne droite, on n'a fait que « redresser » en pensée le cylindre déformé de la figure 47.

Il est à noter que ce n'est pas une molécule qui est en mouvement, mais toutes les molécules gazeuses. Cela signifie que dans l'expression de Z doit entrer non pas la vitesse absolue (par rapport aux parois du cylindre) de la molécule, mais la vitesse v_{rel} par rapport aux molécules percutées. On peut montrer, en tenant compte de la distri-

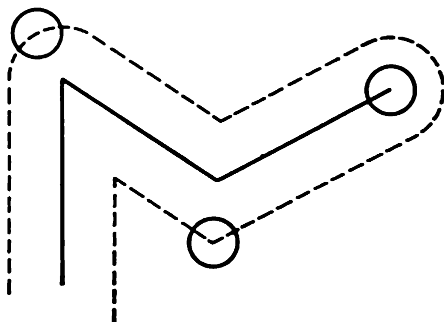


Fig. 47.

bution de Maxwell des molécules entre les vitesses, que la vitesse relative v_{rel} est reliée à la vitesse absolue $\bar{v}$ par la relation

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{2}\,\bar{v}.$$

Le nombre moyen de chocs de la molécule en l'unité de temps prend alors la forme suivante:

$$Z = \sqrt{2}\,\sigma\bar{v}n. \tag{36.2}$$

ou, étant donné qu'on a assimilé les molécules à des billes,

$$Z = 4\sqrt{2}\,\pi r^2\bar{v}n. \tag{36.3}$$

Pour trouver le nombre moyen de chocs réalisés en l'unité de temps dans le gaz, c'est-à-dire de chocs subis par toutes les molécules, il faut multiplier Z par le nombre de molécules N dans le gaz. Mais comme dans chaque choc participent deux molécules (la rencontre de trois ou plus de molécules est très peu probable), ce nombre doit être encore divisé par 2, pour ne pas compter chaque collision deux fois. Donc le nombre total de chocs au sein du gaz contenant N particules est

$$Z' = \frac{NZ}{2} = 2\sqrt{2}\,\pi r^2\bar{v}nN.$$

Ainsi donc, le nombre de collisions *en l'unité de volume du gaz* s'effectuant chaque seconde est

$$Z'' = \frac{nZ}{2} = 2\sqrt{2}\,\pi r^2 \bar{v} n^2,$$

où n est le nombre de molécules dans l'unité de volume.

Connaissant le nombre de collisions subies par une molécule en l'unité de temps, il est facile de calculer la longueur moyenne du libre parcours.

Durant le temps t, la molécule franchit une trajectoire en zigzag égale à $\bar{v}t$. Sur cette trajectoire le nombre de brisures est égal à celui de collisions, car chaque brisure est engendrée par une collision. La longueur moyenne du libre parcours, c'est-à-dire la longueur moyenne du segment rectiligne λ entre deux chocs, est égale au quotient du chemin franchi par la molécule au nombre de chocs qu'elle a subis sur ce chemin:

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{Zt} = \frac{\bar{v}}{Z},$$

ou, en substituant à Z sa valeur tirée de (36.3), il vient:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\,\pi r^2 n} = \frac{0,057}{r^2 n}. \tag{36.4}$$

En utilisant cette formule, on peut trouver les valeurs numériques de Z et de λ. Effectuons un tel calcul, par exemple, pour l'air (l'azote) dans des conditions ordinaires (pression 1 atmosphère, température 273 K). Le rayon r de la molécule d'azote peut être pris égal à $1,9\cdot 10^{-10}$ m, le nombre de particules dans l'unité de volume $n =$ $= 2,7\cdot 10^{25}$ m^{-3}, la vitesse moyenne $\bar{v} \approx 5\cdot 10^2$ m/s. D'où

$$Z = 4\sqrt{2}\cdot 3,14\cdot(1,9\cdot 10^{-10})^2\cdot 5\cdot 10^2\cdot 2,7\cdot 10^{25} \approx 8,6\cdot 10^9\ \text{s}^{-1}.$$

La longueur moyenne du libre parcours de la molécule dans ces conditions est

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} \approx 0,6\cdot 10^{-7}\ \text{m}.$$

Une question se pose tout naturellement, peut-on considérer comme parfait un gaz dans lequel chaque seconde les particules entrent en collision des milliards de fois et entre les chocs, c'est-à-dire « librement », elles ne franchissent que des portions infimes du chemin, ne dépassant pas quelques millièmes du centimètre? Peut-on considérer de telles molécules gazeuses comme n'étant pas en interaction? Car la collision est une *interaction* se traduisant par une modification de la direction de la vitesse de la molécule. Or des collisions aussi fréquentes sont, semble-t-il, le signe d'une interaction assez forte. Il est cependant facile de constater qu'il n'en est pas ainsi.

En effet, les molécules, comme il a déjà été indiqué, n'interagissent l'une avec l'autre que durant le temps où elles se trouvent éloignées l'une de l'autre d'une distance de l'ordre de leur diamètre d, c'est-à-dire de 10^{-10} m. Le reste du temps entre les chocs elles se meuvent librement. Etant donné qu'à la pression atmosphérique la longueur du libre parcours de la molécule $\lambda \sim 10^{-7}$ m, grandeur 1000 fois supérieure à celle de la molécule, il s'ensuit que le temps passé en interaction est du même nombre de fois (λ/d) inférieur au temps du libre parcours.

En d'autres termes, la durée de la collision des molécules est d'environ 1000 fois inférieure à celle qui s'écoule entre les chocs. Donc la majorité écrasante du temps les molécules se déplacent librement, tandis que les chocs qu'elles subissent à la pression atmosphérique peuvent être considérés comme des événements exceptionnels dans leur vie.

Dépendance de la longueur du libre parcours de la pression. Comme il s'ensuit de la formule (34.6), la longueur du libre parcours des molécules est en raison inverse de leur nombre dans l'unité de volume, et par suite, de la pression p, de sorte qu'on peut écrire:

$$\lambda \sim 1/p.$$

Avec la diminution de la pression la longueur du libre parcours des molécules s'accroît dans la même mesure que la pression baisse. Pour une valeur déterminée de la pression, elle devient égale aux dimensions du récipient que le gaz remplit et si la pression continue à baisser, elle dépassera les dimensions du récipient. Ainsi, par exemple, dans un récipient de 25 cm (dimensions utilisées habituellement en laboratoire) la longueur du libre parcours des molécules peut égaler les dimensions du récipient déjà à une pression de 10^{-7} de l'atmosphère ($7\cdot10^{-5}$ mm de mercure). Cette pression est facilement accessible, car les procédés actuels de pompage permettent d'atteindre des pressions allant de 10^{-11} à 10^{-12} mm de mercure.

Quand la longueur du libre parcours devient égale ou supérieure aux dimensions du récipient, il ne se produit plus pratiquement de collisions dans le gaz et tout le trajet d'une paroi à l'autre les molécules franchissent de façon rectiligne.

Il est naturel que le gaz dans lequel les molécules ne se heurtent pas entre elles diffère par ses propriétés du gaz ordinaire. Ci-dessous dans le ch. IV, on fera connaissance des propriétés singulières de ce gaz.

Dépendance de la longueur du libre parcours de la température. Il s'ensuit de la formule (36.4) que la longueur du libre parcours des molécules ne doit pas dépendre de la température. Or l'expérience montre qu'une telle dépendance, quoique faible, existe tout de même: avec l'élévation de la température la longueur du libre parcours augmente. Cela s'explique par le fait que selon la formule (36.4)

λ est inversement proportionnel à la section transversale de la molécule. Or, comme on le sait déjà, cette section est déterminée par la distance à laquelle les molécules se rapprochent dans le choc, c'est-à-dire par la distance à laquelle la force d'interaction des molécules entraîne une variation sensible de la direction de leur mouvement.

Il est facile de constater que la section transversale des molécules doit dépendre de leur vitesse (leur énergie), car pour une même force d'interaction les molécules rapides subissent une moindre déviation de leur chemin que les molécules plus lentes. Aussi plus la vitesse des molécules est grande, moins grande doit être la distance entre ces dernières au moment du choc. Cela signifie justement qu'avec l'accroissement de la vitesse des molécules, c'est-à-dire avec l'élévation de la température du gaz, la section transversale des molécules diminue. Quant à la longueur du libre parcours des molécules, elle augmente avec l'élévation de la température. Cette faible dépendance de λ de la température permet d'expliquer certains phénomènes qu'on étudiera plus loin.

La dépendance de la longueur du libre parcours de la température peut servir de confirmation des arguments avancés plus haut à propos de la notion de « dimension de la molécule ». Si les molécules étaient vraiment des billes rigides, on ne pourrait parler de modification de leurs dimensions avec la variation de la vitesse. En réalité, les dimensions des particules (et non seulement des particules gazeuses!) sont fonction de la distance qui les sépare dans le rapprochement maximal; or cette distance ne peut ne pas dépendre de la vitesse et, partant (dans le cas des molécules gazeuses) de la température. Cela n'empêche toutefois pas que dans nombre de cas l'interaction des molécules peut être réduite avec une précision suffisante à une interaction de billes rigides.

§ 37. Section transversale efficace de la particule et probabilité

On peut donner facilement à la section transversale efficace de la molécule (comme de toute autre particule) une interprétation différente de sa signification géométrique.

Soit une couche gazeuse d'épaisseur Δx et de superficie de la section de 1 cm^2. Supposons que le gaz est constitué de molécules de section σ, la densité des molécules (leur quantité dans l'unité de volume) étant égale à n. Admettons, comme il a été fait à maintes reprises, que toutes les molécules de la couche se trouvent au repos et que de cette couche se rapproche une molécule qui, en traversant la couche, peut y subir des collisions. Il est évident que cette molécule ne « vise » pas particulièrement une molécule donnée de la couche, de sorte que sa collision avec l'une quelconque des molécules est le fait du hasard. La superficie totale des sections de toutes les molé-

cules de la couche est évidemment égale à :

$$\Delta S = n\sigma\Delta x \times 1 \text{ cm}^2.$$

Si le gaz est si raréfié que les projections des sections des molécules ne se recouvrent pas mutuellement, la molécule se dirigeant vers la couche « voit » alors devant elle un élément de surface de 1 cm² dont une fraction, égale à $n\sigma\Delta x$, est occupée par des molécules. Si cette surface avait pour aire 1 cm², c'est-à-dire si elle couvrait toute la surface de la couche, la molécule considérée ne pourrait alors échapper à la collision avec une molécule quelconque de la couche. On peut dire dans ce cas que la *probabilité de collision* est égale à 1. De façon générale, la molécule a d'autant plus de chance de subir une collision que la fraction de l'aire de la couche constituée par la superficie totale des sections de toutes les molécules est grande.

L'analogie mécanique suivante nous permettra d'éclaircir la situation moléculaire étudiée. Soit un secteur d'une clôture faite en planches séparées par des espaces libres. A une certaine distance de cette clôture se trouve un gosse ayant rassemblé un grand nombre de cailloux (et s'étant aussi armé de patience!) qui jette (sans viser) ces cailloux dans la direction de la clôture, de sorte que les cailloux se répartissent de façon à peu près iniforme sur le secteur de clôture choisi. Il est évident qu'un certain nombre de cailloux jetés par le gosse passeront entre les planches, tandis que d'autres atteindront ces dernières. La réserve de cailloux une fois épuisée (si cette dernière est suffisamment grande), notre jeune lanceur de cailloux pourra se convaincre de ce que le rapport du nombre de cailloux ayant passé entre les planches de la clôture au nombre total des cailloux lancés est à peu près égal au rapport de l'aire des intervalles entre les planches dans le secteur délimité de la clôture à sa superficie totale. Le premier de ces rapports est le rapport du nombre d'essais conduisant à la réalisation d'un certain événement (la traversée de la clôture par le caillou) au nombre total d'essais. D'après la définition adoptée, ce rapport est égal à la probabilité de l'événement. Le rapport de l'aire des intervalles à la superficie totale de la clôture est donc égal à cette probabilité.

Revenant de nouveau au cas de la molécule se précipitant à l'encontre de la couche gazeuse, on peut dire dans ce cas aussi que chaque molécule se dirigeant vers la couche peut y subir une collision, mais peut également la traverser sans rencontrer de molécules sur son chemin. Mais si l'expérience décrite est répétée un nombre suffisamment grand de fois, il devient évident que le rapport du nombre de cas s'étant soldé par une collision au nombre total d'essais sera égal au rapport de l'aire des sections de toutes les molécules à l'aire de la couche (dans l'exemple décrit 1 cm²).

Ainsi donc la grandeur $n\sigma\Delta x$, égale justement à ce rapport, est la probabilité de la collision de la molécule dans le gaz sur le trajet Δx.

Il va de soi que la probabilité de la collision sur le trajet de 1 cm est $n\sigma$, c'est-à-dire qu'elle est égale au produit du nombre de molécules dans l'unité de volume par l'aire de la section efficace de la molécule. Si l'épaisseur de la couche avait été égale à la longueur du libre parcours, la molécule aurait obligatoirement subi une collision sur ce trajet. Cela veut dire que l'aire « visible » totale des sections de toutes les molécules de cette couche est égale à l'aire de la couche, c'est-à-dire à 1 cm²:

$$n\sigma\lambda \times 1 = 1 \text{ cm}^2.$$

La section transversale efficace des molécules σ est donc reliée à la *probabilité de la collision* (diffusion) des molécules et n'a pas de sens géométrique pur. Si la section transversale efficace est grande, cela ne signifie aucunement que la molécule est « grande », mais cela veut dire uniquement que la probabilité de la collision est grande. On comprend donc que la section transversale efficace peut être, même pour des particules identiques, différente dans des conditions et pour des phénomènes variés. Cela ne pourrait se concevoir si la section transversale efficace était tout simplement une aire géométrique de la section d'une molécule assimilée à une bille rigide.

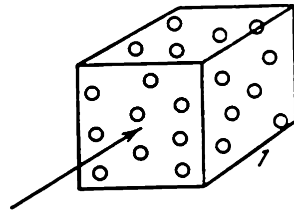


Fig. 48.

L'interprétation probabiliste de la section transversale efficace de la molécule deviendra particulièrement claire si l'on profite de l'expression obtenue antérieurement pour le nombre moyen de collisions en l'unité de temps:

$$Z = n\sigma v$$

[voir formule (36.1)]. Il s'ensuit que la grandeur $n\sigma$, égale à Z/v, est le nombre de collisions z' sur un chemin long de 1 cm:

$$n\sigma = Z/v = z'$$

d'où

$$\sigma = z'/n.$$

Il découle de cette expression qu'on doit attribuer à la grandeur σ une signification probabiliste. Soit de nouveau une couche de gaz d'épaisseur, cette fois, de 1 cm et d'aire de 1 cm² (fig. 48), de laquelle se rapproche une molécule. Elle peut entrer en collision avec n'importe laquelle des n molécules contenues dans la couche (son volume est 1 cm³). Or, en fait, il se produit non pas n, mais z' collisions. Il s'ensuit que le rapport z'/n dans l'égalité qu'on vient d'écrire est le quotient du nombre de cas réalisés (collisions) au nombre de cas

possibles, or ce dernier est égal à la probabilité de l'événement considéré (voir § 10).

Le fait qu'on attribue à la section transversale efficace de la molécule, ou d'une particule quelconque, une signification probabiliste n'empêche pas qu'elle soit mesurée en unités de surface. En particulier il est facile de s'assurer que la grandeur z'/n a la dimension de la surface.

En physique on utilise une unité spéciale pour exprimer les sections efficaces. Cette unité est l'aire de $1 \cdot 10^{-24}$ cm^2, qui est reliée aux dimensions du noyau atomique. Elle porte le nom de *barn*.

§ 38. Dispersion d'un faisceau moléculaire dans le gaz

Les collisions des molécules dans le gaz entraînent l'affaiblissement du faisceau moléculaire traversant le gaz.

Soit un certain nombre de molécules (faisceau de molécules) possédant toutes une vitesse de même grandeur et de même direction, qui traversent un gaz. Par suite de chocs avec les molécules de gaz, une partie des molécules du faisceau modifieront la direction de leur mouvement (diffuseront) et quitteront le faisceau. A mesure du déplacement à travers le gaz, le nombre de ces molécules ayant abandonné le faisceau croîtra, tandis que le nombre de molécules du faisceau diminuera, le faisceau s'amenuisant par la perte des particules.

Soit un faisceau traversant le gaz le long de l'axe X tel qu'au début de sa trajectoire, pour $x = 0$, le nombre de ses particules soit N_0. Après la traversée d'une fraction du chemin dx, le nombre de particules dans le faisceau diminuera d'une certaine grandeur dN et deviendra N. Il va de soi que le rapport du nombre de particules perdues au nombre de particules restantes est égal au rapport du chemin dx franchi par le faisceau à la longueur du libre parcours λ, car plus ce rapport est grand (autrement dit, plus grand est le nombre de longueurs du libre parcours se rangeant dans le segment dx), plus chaque molécule a de chances d'être déviée dans le choc. Donc

$$-\frac{dN}{N} = \frac{dx}{\lambda}.$$

Le signe moins veut dire que le nombre de particules au sein du faisceau diminue ($dN < 0$). Cette égalité peut être écrite de la façon suivante:

$$d \operatorname{Log} N = -\frac{dx}{\lambda}.$$

Intégrant cette équation, il vient:

$$\operatorname{Log} N = -\frac{x}{\lambda} + C,$$

où C est la constante d'intégration. Elle peut être déterminée de la condition stipulant que pour $x = 0$ le nombre de particules $N = N_0$. Donc $C = \text{Log}\, N_0$.
D'où

$$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\lambda}, \quad \text{ou} \quad N = N_0 e^{-x/\lambda}. \qquad (38.1)$$

Cette formule exprime la loi suivant laquelle le faisceau s'affaiblit dans le gaz : le nombre de particules dans le faisceau diminue suivant la loi exponentielle avec l'accroissement de l'épaisseur x de la couche traversée.

La grandeur $1/\lambda$ (inverse de la longueur du libre parcours) définissant la pente de la courbe exponentielle est appelée *coefficient* ou *facteur de dispersion*. De la formule (38.1) il s'ensuit que s'il ne se produit pas de collisions au sein du gaz (de façon formelle, cela correspond au cas où $\lambda = \infty$), il n'y aura pas de dispersion, le faisceau ne variant pas de densité : N reste égal à N_0 pour tout x.

Remarquons qu'en utilisant la formule (38.1) on peut obtenir l'expression de λ coïncidant avec (36.4). Pour cela, il faut chercher la valeur moyenne de λ pour toutes les vitesses des molécules en tenant compte de la distribution de Maxwell.

§ 39. Détermination expérimentale de la longueur du libre parcours

La mesure de la longueur du libre parcours des particules présente une grande importance, car la grandeur λ est liée aux dimensions efficaces des molécules et, partant, aux forces d'interaction s'exerçant entre elles.

On décrira ici une des voies permettant de mesurer directement la longueur du libre parcours des particules dans le gaz en utilisant la méthode, déjà connue, du faisceau moléculaire (M. Born et E. Borman, 1920).

Le schéma de l'installation est donné à la figure 49. Du réchaud A le flux d'atomes d'argent volatilisés traverse un étroit diaphragme B pour en sortir sous forme d'un faisceau bien délimité dirigé vers le haut. Sur le chemin du faisceau sont placés quatre disques P_1, P_2, P_3 et P_4 à la distance de 1 cm l'un de l'autre. Dans les quatre disques on a pratiqué des ouvertures circulaires vers lesquelles se précipite le faisceau d'atomes d'argent. Chacun des disques est muni d'un quadrant en verre dont le sommet coïncide avec le centre de l'ouverture (représenté séparément sur la fig. 49). Les quadrants font un angle de 90° l'un par rapport à l'autre, de sorte qu'ensemble ils obturent complètement le canal formé dans les disques.

Avec le passage du faisceau, sur chacun des quadrants se dépose 1/4 de tous les atomes du faisceau (le dépôt ne se forme qu'au sommet

des quadrants obturant l'ouverture). Mais puisque les disques se situent à des distances différentes de la source A, la densité du dépôt n'y sera pas la même. Plus le disque est éloigné, moins dense est le dépôt.

Les disques avec les quadrants ainsi que la source d'atomes sont placés dans un tube en quartz, dans lequel au moyen d'une pompe il est possible de maintenir la pression voulue de l'air. Les disques sont refroidis avec de l'azote liquide.

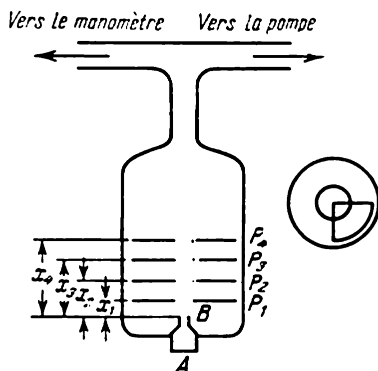


Fig. 49.

L'expérience consiste dans l'évaporation de l'argent et dans la mesure subséquente de la densité relative des dépôts sur les quadrants qui est proportionnelle au nombre de particules les ayant atteints. Si l'on désigne les densités des dépôts sur les quadrants à la pression donnée du gaz par D_1, D_2, D_3 et D_4, on peut alors écrire pour tout couple de quadrants la formule (38.1). Ainsi pour le premier et le second quadrant on a:

$$D_1 = D_0 e^{-x_1/\lambda}, \quad D_2 = D_0 e^{-x_2/\lambda}, \tag{39.1}$$

où x_1 et x_2 sont les distances séparant ces disques de A et D_0 la densité du dépôt à la pression minimale, quand la longueur du libre parcours est égale ou supérieure aux dimensions du récipient et il n'y a pas de dispersion. Pour une expérience soigneusement montée, la densité du dépôt D_0 doit être la même pour tous les quadrants, ce qu'ont confirmé les mesures.

Des deux équations (39.1) il est facile de déduire λ:

$$\lambda = \frac{x_2 - x_1}{\mathrm{Log}\,(D_1/D_2)}\,.$$

Puisque dans l'expérience de Born et de Borman les disques se trouvaient l'un de l'autre à 1 cm, c'est-à-dire que $x_2 - x_1 = 1$, il vient

$$\lambda = \frac{1}{\mathrm{Log}\,(D_1/D_0)}\,.$$

Les expériences ont montré que les valeurs de λ concordent de façon satisfaisante avec la théorie exposée plus haut. Il a été de même montré qu'en accord avec la théorie λp, c'est-à-dire le produit de la longueur du libre parcours par la pression du gaz, demeure le même à des pressions différentes.

Sur la base des valeurs mesurées de la longueur du libre parcours λ, il devient possible d'évaluer les dimensions des molécules. Il faut toutefois noter que les principales données quantitatives sur les longueurs du libre parcours des molécules gazeuses et, par suite, sur leurs sections transversales ont été obtenues non pas par des mesures directes de λ au moyen de la méthode décrite mais à partir de l'étude du phénomène de transfert: de la diffusion, de la conductibilité calorifique et de la viscosité. Comme il a été indiqué au début du chapitre (§ 35), les phénomènes de nivellement de la concentration, de la température ou des vitesses de mouvement des différentes parties du gaz sont fonctions des collisions des molécules au cours de leurs agitations thermiques. Aussi devient-il évident que l'étude du phénomène de transfert doit permettre de déterminer la grandeur fondamentale caractérisant les collisions: la longueur du libre parcours et, partant, la section transversale des molécules. C'est à l'étude de ces phénomènes qu'on passera

§ 40. Diffusion dans les gaz

On appelle diffusion le phénomène d'interpénétration de deux ou plusieurs substances l'une dans l'autre. Le phénomène de diffusion s'observe dans le gaz (comme dans toute autre substance), si ce dernier n'est pas homogène de composition, c'est-à-dire s'il est composé de deux ou plusieurs constituants dont la concentration varie de place en place. Le phénomène de diffusion réside dans le déplacement de chacun des composants du mélange des endroits du volume gazeux où sa concentration est grande vers les endroits où elle est faible, c'est-à-dire *en direction de l'abaissement de concentration*.

Le déplacement de tel ou tel composant sous l'action de la différence de concentrations est appelé *flux de diffusion* de ce composant. On le mesure par la quantité du composant diffusé par unité de temps à travers l'unité de surface perpendiculaire à la direction de diffusion, c'est-à-dire à la direction de l'abaissement de concentration.

Le flux de diffusion peut être exprimé en unités de masse. On le mesure alors dans le système SI en kg/m^2·s et dans le système CGS en g/cm^2·s. On peut également l'exprimer par le nombre de moles (mol/cm^2·s) ou de molécules (molécule/cm^2·s), etc. Il en est de même de la concentration du composant donné, qui peut être exprimée en kg/m^3, g/cm^3, mol/cm^3, etc.

Le flux de diffusion engendré par la différence de concentrations conduit à l'homogénéisation des concentrations, c'est-à-dire à la diminution de la différence de concentrations ayant provoqué ce flux. Le mélange gazeux non homogène abandonné à lui-même, grâce à la diffusion, devient avec le temps homogène (il y a brassage des gaz).

Tout processus durant lequel les paramètres du système y participant varient dans le temps est dit *processus à régime non stationnaire*, pour le différencier du *processus à régime stationnaire* pendant lequel les grandeurs caractérisant le système ne varient pas dans le temps. La diffusion qui conduit à l'égalisation des concentrations, c'est-à-dire à la variation des différences de concentrations et des concentrations mêmes des composants, est appelée *diffusion en régime non stationnaire*. Il est possible d'imaginer une diffusion en régime stationnaire, quand on arrive, par un artifice quelconque, à maintenir constante la différence de concentrations des composants. Il faut pour cela, par exemple, ajouter sans cesse dans une partie du récipient un composant donné et enlever une quantité égale de l'autre partie. Dans la pratique, on a le plus souvent affaire à une diffusion en régime non stationnaire.

Loi fondamentale de la diffusion (loi de Fick).

L'expérience montre que le flux de diffusion d'une substance diffusante quelconque est proportionnel au gradient de concentration de cette substance prise avec le signe contraire (loi de Fick).

Rappelons que l'on appelle gradient d'une grandeur quelconque (scalaire) G dépendant des coordonnées le vecteur caractérisant la rapidité de variation de cette grandeur dans l'espace. Ce vecteur est dirigé vers l'accroissement le plus rapide de G et est numériquement égal à la rapidité de cet accroissement.

On s'intéressera dans la suite aux grandeurs variant suivant une seule direction, par exemple le long de l'axe X. Dans ce cas la valeur numérique du gradient G (noté grad G) est égale à la variation de la grandeur G avec la variation de x, c'est-à-dire à la dérivée $\frac{\partial G}{\partial x}$. Comme on a admis que la grandeur G ne varie que le long de l'axe X, on peut, au lieu de la dérivée partielle $\frac{\partial G}{\partial x}$, introduire dans l'écriture la dérivée totale $\frac{dG}{dx}$. Donc,

$$\text{grad}\, G = \frac{dG}{dx},$$

c'est-à-dire à la variation de la grandeur G par unité de longueur.

Si la concentration q de la substance diffusante qui nous intéresse du mélange gazeux varie le long de l'axe X (en demeurant constante suivant les autres directions), on appelle alors gradient de concentration q la grandeur

$$\text{grad}\, q = \frac{dq}{dx}.$$

La loi fondamentale de la diffusion (loi de Fick) postule donc:

$$I = -D\frac{dq}{dx}, \tag{40.1}$$

où I est le courant de diffusion du composant qui nous intéresse suivant l'axe X. Le signe moins dans le second membre de (40.1) indique que le flux de diffusion est dirigé du côté de la décroissance de la concentration. Le coefficient D dans l'équation (40.1) est appelé *coefficient* ou *facteur de diffusion*. Sa signification réside dans le fait que numériquement il est égal au flux de diffusion pour un gradient de concentration égal à 1.

Le coefficient de diffusion se mesure évidemment dans le système SI en m^2/s et en cm^2/s dans le système CGS. En effet, le courant de diffusion I se mesure en $kg/m^2 \cdot s$ ou en $g/cm^2 \cdot s$; la concentration q se mesure en kg/m^3 ou en g/cm^3, tandis que le gradient de concentration $\frac{dq}{dx}$ en kg/m^4 ou g/cm^4. Il s'ensuit que $D = I \Big/ \frac{dq}{dx}$ se mesure en m^2/s ou cm^2/s.

Il est nécessaire évidemment d'exprimer la quantité de substance dans les deux membres de l'équation (40.1) en des mêmes unités. Cela signifie que si le courant de la substance diffusante est exprimé par sa masse M (nombre de grammes) traversant 1 cm^2 par unité de temps, la concentration q doit alors être exprimée par le nombre de grammes de la substance diffusante contenue dans 1 cm^3 du mélange; la concentration q dans ce cas est la densité partielle du composant, $q = \rho$. L'équation (40.1) prend dans ce cas la forme:

$$M = -D \frac{d\rho}{dx} . \tag{40.2}$$

Si le flux de la substance diffusante est exprimé non pas par la masse mais par le nombre de particules N traversant 1 cm^2 par 1 s, la concentration devra alors être exprimée par le nombre de molécules dans 1 cm^3 et l'équation (40.1) s'écrira sous la forme:

$$N = -D \frac{dn}{dx} . \tag{40.3}$$

Le coefficient de diffusion D dépend des propriétés de la substance diffusante ainsi que des propriétés des autres constituants du mélange (on admettra dans la suite que le nombre de constituants est deux). Cependant pour des concentrations assez faibles de la substance diffusante il ne dépend que très faiblement de la concentration elle-même.

Dans la diffusion en régime stationnaire le gradient de concentration demeure constant (invariable dans le temps). Et, par suite, le flux de diffusion demeure également constant. Dans une diffusion en régime stationnaire le gradient de concentration varie (les concentrations s'égalisent), et, en conséquence, le flux de diffusion varie également dans le temps.

§ 41. Diffusion en régime non stationnaire

Examinons le processus de la diffusion en régime non stationnaire, le phénomène de l'égalisation de la concentration au cas le plus simple qu'il est difficile pratiquement de réaliser complètement, mais qui donne une claire représentation du mécanisme du processus.

Soient deux récipients de volumes V_1 et V_2 réunis par un tube de longueur l et de section de superficie S (fig. 50) qui contiennent

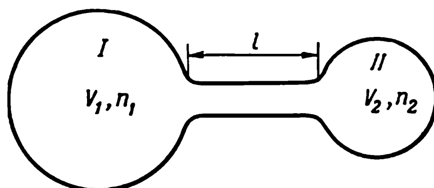


Fig. 50.

des mélanges de gaz de composition différente mais présentant des pressions et des températures identiques. Supposons que les concentrations de la substance diffusante qui nous intéresse soient dans les deux récipients respectivement égales à n_1 et n_2, avec $n_1 > n_2$.

Par suite de la diffusion, les concentrations dans les deux récipients vont s'égaliser, c'est-à-dire que la différence de concentrations va diminuer dans le temps

$$\Delta n = n_1 - n_2.$$

Déterminons la loi d'après laquelle s'effectue ce décroissement. Il s'ensuit de la loi de Fick que le flux de diffusion

$$I = -D\frac{dn}{dx}.$$

Posons, pour simplifier l'exposé, que la concentration de la substance diffusante est faible. On peut alors admettre que

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{l},$$

et écrire l'équation (40.3) sous la forme:

$$N = -D\frac{\Delta n}{l}.$$

Au cours de la diffusion les molécules de la substance diffusante passeront du récipient *I* dans le récipient *II*. Au cours d'un laps de temps infiniment petit dt le nombre de molécules déplacées dans le récipient *II* sera égal à:

$$dN = D\frac{\Delta n}{l} S\,dt \tag{41.1}$$

(rappelons qu'en valeur absolue le flux de diffusion, dans le cas considéré $D\frac{\Delta n}{l}$, c'est le nombre de molécules traversant par unité de temps l'élément de surface d'aire égale à l'unité). En raison de ce

transfert des molécules, leur densité dans le récipient *I* diminue d'une certaine grandeur dn', tandis que dans le récipient *II* elle augmente de la grandeur dn''. Il est évident que

$$dn' = -\frac{dN}{V_1}, \quad dn'' = \frac{dN}{V_2}.$$

Aussi les concentrations n_1' et n_2' deviendront-elles dans les récipients *I* et *II* différentes après l'écoulement du temps dt:

$$n_1' = n_1 + dn' = n_1 - \frac{dN}{V_1}, \quad n_2' = n_2 + dn'' = n_2 + \frac{dN}{V_2}.$$

Par suite, après l'écoulement du temps dt la différence de concentrations deviendra égale à

$$\Delta n' = n_1' - n_2' = n_1 - n_2 - \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) dN.$$

En y portant la valeur de dN tirée de (41.1) et posant $n_1 - n_2 = \Delta n$, il vient:

$$\Delta n' = \Delta n - D\frac{\Delta n}{l}\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) S\,dt.$$

Il s'ensuit que la variation de la différence de concentrations durant le temps dt est:

$$d(\Delta n) = \Delta n' - \Delta n = -D\Delta n \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} \cdot \frac{S}{l}\,dt.$$

La quantité $\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} = V_0$ est dénommée volume réduit (pour $V_1 = V_2 = V$ le volume réduit $V_0 = V/2$). Donc,

$$d(\Delta n) = -D\Delta n \frac{1}{V_0} \cdot \frac{S}{l}\,dt,$$

ou

$$\frac{d(\Delta n)}{\Delta n} = -D\frac{S}{V_0 l}\,dt. \qquad (41.2)$$

Après intégration de (41.2), il vient:

$$\operatorname{Log} \Delta n = -D\frac{S}{V_0 l}\,t + \operatorname{Log} A, \qquad (41.3)$$

où A est la constante d'intégration. D'où

$$\Delta n = A \exp\left(-D\frac{S}{V_0 l}\,t\right). \qquad (41.4)$$

La constante A est facile à trouver si est connue la différence initiale des concentrations Δn_0, c'est-à-dire la différence des concentrations à l'instant $t = 0$. En effet, portant dans (41.4) $t = 0$ et $\Delta n = \Delta n_0$, il vient:

$$A = \Delta n_0,$$

alors

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp\left(-D\frac{S}{V_0 l}\,t\right). \qquad (41.5)$$

Cette égalité fournit la réponse à la question posée concernant la loi de décroissance de la différence de concentrations dans le temps. On voit que la différence de concentrations diminue dans le temps suivant la loi exponentielle et d'autant plus vite qu'est grande la valeur de la quantité

$$D\frac{S}{V_0 l},$$

qui dans l'expérience décrite est une grandeur constante. Notons que l'inverse de cette quantité

$$\tau=\frac{1}{D}\frac{V_0 l}{S}$$

possède la dimension du temps. Sa signification physique devient évidente de l'équation (41.5), d'où il découle que pour $t = \tau$ la différence de concentrations Δn devient égale à $\Delta n_0/e$, c'est-à-dire qu'elle diminue de e fois par rapport à sa valeur initiale. Il s'ensuit donc que la signification de la constante τ est qu'elle est égale à l'intervalle de temps exigé pour la décroissance de la concentration de la substance diffusante de e fois. La quantité τ est habituellement appelée *constante de temps du phénomène*.

L'équation (41.5) peut maintenant être récrite sous la forme:

$$\Delta n=\Delta n_0 e^{-t/\tau}.$$

Les équations comportant sous une forme ou une autre la constante de temps sont courantes en physique, quand on étudie le phénomène d'égalisation des paramètres quelconques au sein d'un système livré à lui-même. En ce sens tout phénomène semblable peut être assimilé à une sorte de diffusion. Il est clair que plus la constante de temps est petite, plus le processus d'égalisation sera rapide.

La diffusion des gaz à la pression atmosphérique est, à vrai dire, un phénomène lent. Pour se faire une idée quantitative de la lenteur de l'égalisation des concentrations, effectuons le calcul numérique pour l'expérience schématisée décrite plus haut.

Supposons que les récipients représentés à la figure 50 ont des volumes égaux $V_1 = V_2 = 1 l = 10^{-3}$ m³, le récipient *I* étant rempli d'un mélange d'azote et d'oxygène et le récipient *II* contenant de l'azote pur. Si la longueur du tube qui les réunit est $l = 10$ cm $=$ $= 0{,}1$ m et l'aire de sa section est $S = 1$ cm² $= 10^{-4}$ m², on peut définir, en trouvant au tableau 7 (p. 168) la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'azote qui est égale à $1{,}74\cdot 10^{-5}$ m²/s (à la pression atmosphérique), que la constante de temps de l'expérience envisagée est:

$$\tau=\frac{1}{D}\frac{V_0 l}{S}=\frac{1}{1{,}74\cdot 10^{-5}}\cdot\frac{10^{-3}\cdot 10^{-1}}{10^{-4}}\approx 1{,}6\cdot 10^4 \text{ s}=4{,}4 \text{ heures}.$$

Cela signifie que la différence de concentrations diminue de trois fois à peine en 5 heures.

§ 42. Diffusion en régime stationnaire. Calcul du coefficient de diffusion

Comme il a déjà été mentionné, la théorie cinétique des gaz permet d'expliquer facilement la lenteur du phénomène de diffusion nonobstant les grandes vitesses des agitations thermiques des molécules. C'est la conséquence du fait que les molécules gazeuses pour passer d'un point à un autre sont obligées, par suite de collisions, de parcourir une longue trajectoire en zigzag dépassant de plusieurs fois la distance en ligne droite entre ces points.

Mais en plus de cette explication qualitative, la théorie cinétique permet également d'évaluer quantitativement la grandeur du coefficient de diffusion en l'exprimant en fonction des grandeurs moléculaires: la longueur du libre parcours et la vitesse de leurs agitations thermiques.

Soit un élément de surface S immergé perpendiculairement à l'axe X dans un récipient contenant un mélange gazeux (fig. 51); le long de cet axe est maintenue une différence de concentrations constante $\Delta n = n_1 - n_2$ (il s'agit donc d'un phénomène à régime stationnaire). Posons pour plus de netteté que $n_1 > n_2$. A cause des agitations thermiques, les molécules de la substance diffusante qui nous intéresse traverseront l'élément de surface S de gauche à droite comme de droite à gauche. En raison de la différence de concentrations se manifestant des deux côtés de l'élément de surface, le long de l'axe X sera engendré un flux de diffusion égal évidemment à la différence existant entre le nombre de molécules N_1 traversant 1 cm² de l'élément de surface S par 1 s (perpendiculairement à cette surface) dans la direction positive des valeurs de X (à droite) et le nombre de molécules N_2 traversant la même section dans le sens contraire (à gauche):

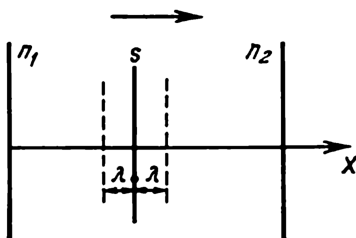


Fig. 51.

$$N = N_1 - N_2.$$

Comment déterminer le nombre de molécules traversant 1 cm² de l'élément de surface? Si toutes les molécules se déplaçaient à la

même vitesse v dirigée le long de l'axe X, le nombre de molécules traversant par 1 s l'élément de surface de 1 cm² serait égal à nv, où n est le nombre de molécules dans l'unité de volume.

En fait, il existe une distribution des molécules entre les vitesses, mais on admettra grossièrement que toutes les molécules ont la même vitesse, égale à la vitesse moyenne $\bar{v}$. Posons également que les vitesses thermiques des molécules se répartissent de façon uniforme le long des trois axes mutuellement perpendiculaires. Dans ce cas de toutes les molécules contenues dans l'unité de volume 1/3 se déplace le long de l'axe X, la moitié de ce tiers se mouvant dans le sens positif de l'axe X, c'est-à-dire vers l'élément de surface, tandis que l'autre moitié se déplace dans le sens opposé, en s'éloignant de lui.

Le nombre de molécules N_1 traversant 1 cm² de l'élément de surface S par 1 s de gauche à droite et le nombre de molécules N_2 traversant le même élément dans le sens opposé s'exprimeront donc par les rapports suivants:

$$N_1 = \frac{1}{6} n'\bar{v}, \quad N_2 = \frac{1}{6} n''\bar{v}.$$

n' et n'' sont ici les concentrations des molécules de part et d'autre de l'élément de surface. En ce qui concerne les valeurs des grandeurs n' et n'', il faut remarquer qu'elles varient le long de l'axe X du fait des collisions mutuelles. Aussi ne se rapprochent-t-elles de l'élément de surface dégagé que les molécules de concentrations n' et n'' établies après le dernier choc précédant l'élément de surface. On doit donc considérer que n' et n'' sont les nombres de molécules dans l'unité de volume qui se trouvaient à la distance λ (longueur moyenne du libre parcours) de part et d'autre de l'élément de surface.

Le flux de diffusion N se détermine donc par l'expression

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{6}(n' - n'')\bar{v},$$

où $n' - n''$ est la différence de concentrations entre les points séparés l'un de l'autre par la distance 2λ. Cette différence n'est pas difficile à déterminer si l'on connaît la valeur du gradient de concentration $\frac{dn}{dx}$ (on admettra que n ne varie que le long de l'axe X et qu'on peut au lieu de $\frac{\partial n}{\partial x}$ écrire $\frac{dn}{dx}$). Comme $\frac{dn}{dx}$ est la différence de concentrations correspondant à l'unité de longueur, à la distance 2λ cette grandeur est:

$$n' - n'' = -2\lambda \frac{dn}{dx}.$$

Cette formule se vérifie si λ est suffisamment petit.

On obtient donc pour le flux de diffusion l'expression:

$$N = -\frac{1}{3}\lambda\bar{v}\frac{dn}{dx},$$

ou, en multipliant les deux membres de cette égalité par la masse de la molécule m, on obtient:

$$M = -\frac{1}{3}\lambda\bar{v}\frac{d\rho}{dx}.$$

Confrontant avec les équations (40.2) et (40.3) de la loi de Fick

$$N = -D\frac{dn}{dx}, \quad M = -D\frac{d\rho}{dx},$$

on obtient l'expression cherchée du coefficient de diffusion:

$$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{v}. \qquad (42.1)$$

Cette expression montre que le coefficient de diffusion est en raison inverse de la pression du gaz (car $\lambda \sim 1/p$) et est proportionnel à la racine carrée de la température ($\bar{v} \sim \sqrt{T}$).

En déduisant la formule (42.1), on n'a pas tenu compte de la diffusion de l'autre constituant qui, évidemment, a également lieu. Et elle ne peut ne pas agir sur la diffusion de la substance étudiée du mélange.

C'est ainsi, par exemple, que dans un mélange de l'hydrogène et du gaz carbonique, la diffusion de l'hydrogène est plus rapide que celle du gaz carbonique, car à la température donnée la vitesse moyenne des agitations thermiques des molécules de l'hydrogène est presque cinq fois supérieure et, de plus, la longueur du libre parcours des molécules d'hydrogène est également plus grande. Cela signifie que le volume d'hydrogène transporté dans un sens est supérieur à celui du gaz carbonique transporté dans le sens opposé. Dans ce cas, dans le gaz est infailliblement engendrée une différence de pressions et, partant, un courant englobant le gaz en bloc. Or on a défini la diffusion comme un phénomène pour lequel la pression du mélange gazeux est en tous les points constante et le gaz est, dans son ensemble, au repos. En fait, en raison de la diffusion réciproque de deux gaz différents, l'un dans l'autre, l'excès du flux de diffusion de l'un d'eux sur l'autre est équilibré par l'écoulement de tout le gaz vers la région où initialement se situaient les molécules diffusant plus rapidement.

On n'a pas toutefois tenu compte de cette conjoncture en déduisant la formule (42.1) du coefficient de diffusion, c'est pourquoi cette formule n'est vraie que pour la diffusion des molécules gazeuses dans le milieu du même gaz. Ce phénomène est appelé *autodiffusion* et, par suite, la formule (42.1) ne donne que le *coefficient d'autodiffusion*.

On est en présence d'un tel phénomène quand, par exemple, le mélange gazeux est composé de deux isotopes différents d'une même substance, qui ne diffèrent que de façon insignifiante l'un de l'autre par leur masse, tout en ne se différenciant par aucune autre propriété. Si l'un des isotopes est radioactif, on peut facilement observer cette autodiffusion, car le transport des particules radioactives peut être suivi d'après leur rayonnement.

§ 43. Coefficient de diffusion réciproque

Il est toutefois possible de remanier l'expression (42.1) de façon à la rendre valable pour un mélange de deux gaz différents. Mais pour cela il faut prendre en compte l'existence du courant gazeux de compensation. Supposons que l'équation (42.1) ne se rapporte qu'à l'une des substances diffusantes du mélange et ne caractérise que le flux de diffusion de cette substance:

$$M'_1 = -\frac{1}{3}\bar{v}_1\lambda_1\frac{d\rho_1}{dx}. \qquad (43.1)$$

Les indices 1 indiquent que l'équation se rapporte au premier composant du mélange, tandis que le prime près du symbole de la masse veut dire que M'_1 est la masse transportée par diffusion. Une équation tout à fait identique peut être écrite pour la seconde substance:

$$M'_2 = -\frac{1}{3}\bar{v}_2\lambda_2\frac{d\rho_2}{dx}. \qquad (43.2)$$

$\frac{d\rho_1}{dx}$ et $\frac{d\rho_2}{dx}$ sont ici les gradients de densité du premier et du second constituant le long de l'axe X. Pour une pression invariable dans tout le volume, on doit avoir la condition

$$\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx}.$$

Pour que la pression du gaz demeure constante dans tout le volume, le gaz doit en bloc se mettre en mouvement, la vitesse u de ce mouvement devant être telle que le courant gazeux ρu (où ρ est la densité du mélange) puisse équilibrer le flux de diffusion en excédent de la substance légère, c'est-à-dire que l'égalité suivante doit être vérifiée

$$M'_1 + M'_2 + \rho u = 0.$$

En y portant au lieu de M'_1 et M'_2 leurs valeurs tirées de (43.1) et (43.2), on obtient

$$-\rho u = -\frac{1}{3}\bar{v}_1\lambda_1\frac{d\rho_1}{dx} - \frac{1}{3}\bar{v}_2\lambda_2\frac{d\rho_2}{dx}.$$

Ou, comme $\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx}$, il vient

$$-\rho u = \frac{1}{3}(\bar{v}_2\lambda_2 - \bar{v}_1\lambda_1)\frac{d\rho_1}{dx}.$$

D'où

$$u = -\frac{1}{3}\left(\frac{\bar{v}_2\lambda_2}{\rho} - \frac{\bar{v}_1\lambda_1}{\rho}\right)\frac{d\rho_1}{dx}. \tag{43.3}$$

Si tout le gaz est en mouvement, les masses du premier et du second constituants traversant réellement l'élément de surface unitaire ne sont pas égales à M_1' et M_2', car les deux constituants du mélange sont transportés non seulement par diffusion mais également à cause du mouvement en bloc du gaz.

La masse de la première substance traversant l'élément de surface unitaire est donc égale non pas à M_1', mais à $M_1' + \rho_1 u$. En y portant au lieu de M_1' et de u leurs valeurs tirées de (43.1) et (43.3), il vient alors

$$M_1 = \left(-\frac{1}{3}\lambda_1\bar{v}_1 - \frac{1}{3}\frac{\rho_1}{\rho}\lambda_2\bar{v}_2 + \frac{1}{3}\frac{\rho_1}{\rho}\lambda_1\bar{v}_1\right)\frac{d\rho_1}{dx}$$

ou

$$M_1 = -\frac{1}{3}\left(\frac{\rho - \rho_1}{\rho}\lambda_1\bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho}\lambda_2\bar{v}_2\right)\frac{d\rho_1}{dx}.$$

Comme $\rho - \rho_1 = \rho_2$, on a alors

$$M_1 = -\frac{1}{3}\left(\frac{\rho_2}{\rho}\lambda_1\bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho}\lambda_2\bar{v}_2\right)\frac{d\rho_1}{dx}.$$

Pour le second constituant du mélange, on obtient de façon analogue

$$M_2 = -\frac{1}{3}\left(\frac{\rho_2}{\rho}\lambda_1\bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho}\lambda_2\bar{v}_2\right)\frac{d\rho_2}{dx}.$$

Comparant ces deux égalités avec l'équation de diffusion (40.2), on voit que les expressions précédant les gradients de densité (ces expressions sont identiques dans les deux égalités) sont le coefficient de diffusion. Or, ce n'est maintenant plus le coefficient d'autodiffusion mais le coefficient de diffusion D_{12} d'un des gaz dans l'autre (diffusion réciproque) :

$$D_{12} = \frac{1}{3}\left(\frac{\rho_2}{\rho}\lambda_1\bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho}\lambda_2\bar{v}_2\right). \tag{43.4}$$

Les rapports ρ_1/ρ et ρ_2/ρ des densités partielles des constituants à la densité du mélange portent le nom de concentrations relatives des constituants du mélange.

Il est facile de voir que si la concentration de l'un des constituants du mélange est faible, la formule (43.4) se transforme en la formule (42.1). Si, par exemple, c'est la concentration ρ_1/ρ qui est faible, on

peut alors négliger le second terme dans l'égalité (43.4), tandis que ρ_2/ρ est voisin de l'unité. On a alors

$$D_{12}=\frac{1}{3}\lambda_1\bar{v}_1=D.$$

L'expression (42.1) obtenue auparavant est donc vérifiée non seulement pour une autodiffusion, mais également pour un mélange des gaz différents dont l'un des constituants est une substance étrangère en quantité insignifiante.

En se servant de l'expression (42.1), il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion (d'autodiffusion) des gaz parfaits.

Ainsi, par exemple, pour l'oxygène à la pression atmosphérique

$$\lambda\approx 10^{-8}\ \text{m},\quad \bar{v}\approx 5\cdot 10^2\ \text{m/s};$$

dans ces conditions le coefficient de diffusion est donc égal à:

$$D=\frac{1}{3}\lambda\bar{v}=\frac{1}{3}\cdot 5\cdot 10^2\cdot 10^{-8}\approx 1{,}6\cdot 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}.$$

Les valeurs du coefficient de diffusion pour certains gaz sont données au tableau 7.

Tableau 7

Coefficient de diffusion réciproque pour quelques gaz

Gaz	$D_{12}\cdot 10^5$, m²/s	Gaz	$D_{12}\cdot 10^5$, m²/s
H_2-O_2	6,79	CO_2-H_2	5,38
O_2-N_2	1,74	CO_2-CO	1,36
$CO-H_2$	6,42	H_2O-CO_2	0,98
$CO-O_2$	1,83	H_2-D_2 *)	1,20

*) D_2 est le deutérium moléculaire (l'isotope de l'hydrogène dont le poids moléculaire est double de celui de l'hydrogène ordinaire).

Mesure du coefficient de diffusion. L'une des plus simples méthodes de mesure du coefficient de diffusion fut proposée par Loschmidt (1870). L'appareil qu'il a utilisé comportait deux tubes, l'un surmontant l'autre et réunis par un robinet. Dans l'expérience montée par Loschmidt les tubes avaient une longueur d'environ 500 cm et un diamètre de 2,6 cm.

Le robinet fermé, les tubes se remplissaient de gaz étudiés. Pour que le brassage au cours de la diffusion ne soit pas accéléré par la pesanteur, le gaz plus lourd était introduit dans le tube inférieur et le gaz plus léger dans le tube supérieur.

Si maintenant on ouvre le robinet, on déclenche alors l'interpénétration des gaz par diffusion. Au bout d'un certain temps le robinet est de nouveau fermé et l'on procède à l'analyse du mélange obtenu (il suffit, bien sûr, d'analyser le contenu de l'un des tubes). D'après les données de l'analyse, de la durée de l'expérience et des dimensions géométriques de l'appareil il est possible de déduire le coefficient de diffusion d'un des gaz dans l'autre.

L'expérience réalisée avec un tel appareil rempli d'hydrogène et de gaz carbonique a montré qu'au bout de trente minutes de l'ouverture du robinet dans le tube inférieur n'a pénétré qu'environ 33 % d'hydrogène. C'est un témoignage parlant de la lenteur du phénomène de diffusion dans des conditions de pression normale !

Les expériences montées sur l'installation décrite ont également montré que le coefficient de diffusion réagit faiblement à la concentration des composants du mélange. Il s'ensuit que l'équation (43.4), d'où il découle que le coefficient de diffusion doit dépendre fortement de la concentration, est insuffisamment précise.

§ 44. Diffusion thermique

Le phénomène de diffusion qu'on vient de décrire ne se manifeste que quand il s'établit au sein du gaz une différence (gradient) de concentration d'un composant quelconque. La diffusion dans ce cas conduit à la disparition du gradient et à la transformation du mélange gazeux inhomogène en un mélange homogène.

A côté de cette diffusion des « concentrations », il existe une autre diffusion, dite *diffusion thermique* (thermodiffusion) conduisant à un résultat inverse, à une *dissociation* partielle du mélange gazeux homogène et à sa transformation en un mélange inhomogène. Ce phénomène a été théoriquement prédit en 1911 et expérimentalement mis en évidence en 1917. Le phénomène de diffusion thermique consiste en ce qu'une *différence de températures* dans un mélange de gaz engendre une *différence de concentrations* des composants du mélange en la direction de la chute de température.

Soit un récipient aux parois plates (fig. 52, *a*) rempli d'un mélange gazeux homogène. Si l'on maintient les parois inférieure et supérieure à des températures T_1 et T_2, avec $T_1 > T_2$, la diffusion thermique conduit, en général, à ce que près de la paroi *plus chaude* s'accumulera un excès de molécules légères et près de la *paroi froide*, un excès de molécules lourdes. Pour certains mélanges on observe une direction opposée de la thermodiffusion.

On a représenté sur la figure 52, *b* la distribution de la concentration de l'un des composants en hauteur. Au pointillé on a indiqué la concentration à des températures égales. La thermodiffusion a provoqué une *séparation* partielle du mélange en composants.

La différence engendrée des concentrations tend à s'égaliser sous l'action de la *diffusion* ordinaire, celle des concentrations, dont le courant se dirige évidemment à l'encontre du courant de la thermodiffusion. Sous l'effet de l'action commune de ces deux phénomènes, il s'établit un *gradient d'équilibre des concentrations* des composants dans le mélange.

Le phénomène de la thermodiffusion ne peut être expliqué en recourant à de simples conceptions moléculaires et cinétiques qui ont été utilisées avec succès pour l'explication de la diffusion ordinaire (c'est pourquoi la découverte de la thermodiffusion fut tardive). On a constaté que dans ce phénomène le rôle essentiel est joué par les forces de *répulsion* entre les molécules des composants au cours de

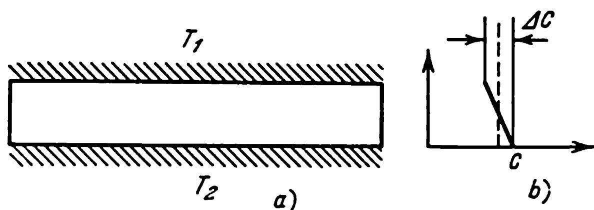


Fig. 52.

leurs collisions, qui, de façon approchée, peuvent être considérées comme décroissant suivant la loi $1/r^n$, où r est la distance entre les molécules.

Il apparaît que si l'exposant de la puissance $n > 5$ la thermodiffusion se manifeste dans la direction indiquée plus haut. Si $n < 5$, le signe de la différence de concentrations de la diffusion thermique s'intervertit et, enfin, pour $n = 5$ la thermodiffusion devient impossible.

On peut calculer la variation de concentrations des composants du mélange engendrée par la diffusion thermique en tenant compte de la diffusion inverse.

Soient c et $1-c$ les concentrations des composants du mélange de deux gaz. On appelle concentration de la substance composante donnée le quotient du nombre de molécules de ce composant par le nombre total de molécules dans le mélange. Supposons que le gradient de température $\frac{dT}{dx}$ soit dirigé le long de l'axe X. Dans ce cas, comme le montre la théorie, le gradient de concentration établi le long de l'axe X est alors

$$\frac{dc}{dx}=\frac{D_T}{D_{12}}\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}=\frac{D_T}{D_{12}}\frac{d}{dx}\operatorname{Log} T. \qquad (44.1)$$

D_{12} est ici le coefficient de l'intërdiffusion des composants, tandis que D_T est appelé *coefficient de thermodiffusion* dont la dimension est évidemment la même que celle de D_{12} (c'est-à-dire m²/s). Mais à la différence du coefficient de diffusion D_{12} qui pratiquement ne dépend pas de la concentration, D_T se révèle proportionnel au produit des concentrations des deux composants:

$$\frac{D_T}{D_{12}} = \alpha c\,(1-c),$$

où α est la *constante* dite *de thermodiffusion*. C'est précisément cette constante α qui dépend des propriétés du mélange séparé et, tout particulièrement, de l'exposant de puissance n de l'expression $1/r^n$ mentionnée ci-dessus, qui est la loi de la décroissance de la force de répulsion entre les molécules. En outre, la constante α dépend également de la différence relative des masses des molécules m_1 et m_2. L'expression approchée de α a la forme:

$$\alpha \approx \frac{m_2-m_1}{m_2+m_1}\cdot\frac{n-5}{n-1} \approx \frac{\Delta m}{2m}\cdot\frac{n-5}{n-1},$$

où m est la valeur moyenne des masses des molécules. Il s'ensuit que le coefficient de la diffusion thermique change de signe pour $n = 5$. Pour la majorité des gaz $n > 5$. L'équation (44.1) peut maintenant être récrite de la sorte:

$$\frac{dc}{dx} = \alpha c\,(1-c)\frac{d}{dx}\,\mathrm{Log}\,T, \quad \text{ou} \quad \frac{dc}{c\,(1-c)} = \alpha d\,\mathrm{Log}\,T.$$

Après intégration, il vient:

$$\frac{c}{1-c} = AT^{\alpha}.$$

La constante arbitraire A s'élimine, si l'on tient compte de ce que $c = c_1$ pour $T = T_1$ et $c = c_2$ pour $T = T_2$; on a alors

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\alpha}. \tag{44.2}$$

L'équation (44.2) permet de calculer la variation des concentrations relatives des composants engendrée par la thermodiffusion, de déterminer la constante α et, partant, les forces d'interaction des molécules (voir ch. V).

Le phénomène de la thermodiffusion présente également une grande importance pratique: il est utilisé dans la méthode de séparation des isotopes.

Les masses des isotopes diffèrent habituellement très peu l'une de l'autre (excepté pour l'hydrogène et l'hélium). Il s'ensuit que $\frac{\Delta m}{2m} \ll 1$ et, par suite, $\alpha \ll 1$. Dans ce cas l'équation (44.2) peut être simplifiée:

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = \exp\left\{\alpha\,\mathrm{Log}\,\frac{T_1}{T_2}\right\} \approx 1 + \alpha\,\mathrm{Log}\,\frac{T_1}{T_2}. \tag{44.3}$$

L'expression figurant dans le premier membre de l'équation (44.3)

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = q$$

est une caractéristique du degré de séparation des composants et porte le nom de *coefficient de séparation*, qui pour de petites valeurs de α, c'est-à-dire pour des isotopes, est proche de l'unité (pour $q = 1$, on n'a pas de séparation). Aussi caractérise-t-on souvent le degré de séparation par la grandeur $q - 1 = \varepsilon$, appelée *coefficient* ou *taux d'enrichissement*. Il est clair que

$$\varepsilon = \alpha \operatorname{Log} \frac{T_1}{T_2} \approx \frac{\Delta m}{2m} \operatorname{Log} \frac{T_1}{T_2}.$$

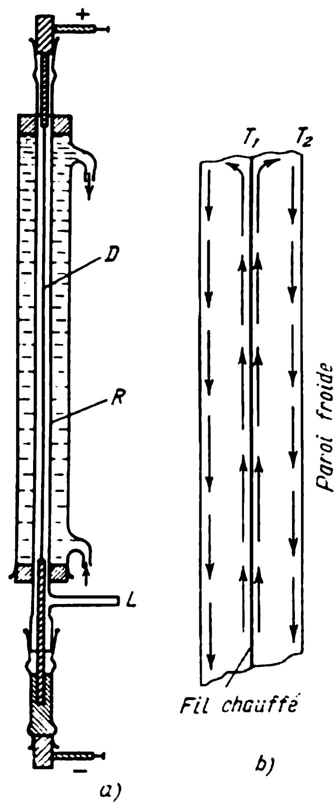


Fig. 53.

C'est ainsi que, par exemple, pour les isotopes du néon de poids atomiques $\mu_1 = 20$ et $\mu_2 = 22$ pour $T_1 = 900$ °C et $T_2 = 300$ °C le taux d'enrichissement $\varepsilon \approx 0{,}03$. Cela signifie que la concentration primitive ne se modifie du fait de la thermodiffusion que de 3 %.

Ce petit taux a poussé de rechercher les procédés susceptibles d'élever le degré d'enrichissement dû à la thermodiffusion. Le procédé a été trouvé et il consiste à faire travailler la différence de températures, provoquant la thermodiffusion, à la création d'un courant *de convection* dans le mélange gazeux. Grâce à cette convection, la partie échauffée du gaz se déplace à l'encontre de la partie froide en créant un « contre-courant ». Il faut, pour cela, diriger le gradient de température horizontalement, de façon que la force de pesanteur puisse être utilisée à la génération d'une convection verticale. Ce principe a été mis en pratique dans la « colonne de séparation » dont le schéma est donné à la figure 53, *a*. Le long d'un tube vertical *R*, refroidi par de l'eau courante, est tendu un fil métallique *D* chauffé par l'électricité. Le mélange gazeux enrichi est introduit par la canalisation *L*. La température du gaz au voisinage du

fil étant supérieure à celle des parois du tube, une thermodiffusion est ainsi engendrée.

Examinons comment se réalise dans ce cas l'élévation du degré de séparation. La thermodiffusion se traduit par l'enrichissement en composant léger au voisinage du fil chaud et l'enrichissement en composant lourd près de la paroi froide. Ensuite le gaz attenant au fil chaud se dilate, diminue de densité et monte vers le haut, tandis que le gaz froid se trouvant près des parois du tube descend vers le bas. Un courant gazeux de convection se crée ainsi suivant la direction montrée par les flèches sur la figure 53, *b*. Il est évident que dans ce mouvement le nombre de molécules légères se dirigeant *vers le haut* est supérieur à celui des molécules se déplaçant *vers le bas* près de la paroi froide, quoique les courants gazeux sommés vers le bas et vers le haut soient absolument identiques. Et, par suite, il s'accumule en haut un excès de composant léger et en bas un excès de composant lourd.

La thermodiffusion « entraîne » les molécules légères vers le fil chaud, tandis que la convection les « évacue » vers le haut. Ainsi est engendré un gradient de concentration vertical. La séparation devient beaucoup plus efficace en comparaison avec celle se déclenchant avec la seule thermodiffusion.

C'est par cette méthode qu'on a réussi à séparer une série d'isotopes. Toutefois, malgré sa simplicité, la méthode de séparation par thermodiffusion n'a pas reçu de larges applications industrielles. La raison en est dans la grande consommation d'énergie thermique qu'une telle méthode de thermodiffusion exige.

Il existe encore un type de diffusion dite *diffusion barique* (ou barodiffusion). Elle est engendrée dans un mélange gazeux sous l'effet d'une différence de pressions. La diffusion barique conduit également à une séparation du mélange gazeux. Toutefois cette méthode n'a pas reçu d'application pratique.

§ 45. Conductibilité calorifique des gaz

Si le gaz est chauffé de façon non uniforme, autrement dit si la température d'une de ses parties est plus basse ou plus haute que l'autre, on observe une égalisation de la température : la partie la plus échauffée se refroidit, tandis que la partie la plus froide s'échauffe.

Cela est évidemment le résultat de l'existence d'un courant chaud se dirigeant de la partie gazeuse plus chaude vers la partie plus froide. Ce phénomène de l'apparition d'un courant de chaleur dans le gaz (ou toute autre substance) porte le nom de *conductibilité calorifique*. Dans tout corps et en particulier dans le gaz abandonné à lui-même la conductibilité calorifique conduit au nivellement des températures et ce phénomène est évidemment de régime non stationnaire.

Mais très souvent on se trouve dans des cas où la différence de températures est maintenue constante par un artifice.

Par exemple, dans une lampe électrique à incandescence le gaz au contact du fil incandescent possède une haute température (égale à celle du fil lui-même), tandis que le gaz contigu aux parois de l'ampoule en verre a une température beaucoup plus basse. Un certain temps après l'allumage de la lampe, il s'établit une différence de températures constante entre le fil et les parois. Cette constance est, d'une part, entretenue par l'énergie électrique alimentant le fil et, d'autre part, par l'évacuation de la chaleur des parois de la lampe à l'air extérieur. Dans ces conditions il s'établit dans le gaz remplisssant l'ampoule un courant de chaleur à régime stationnaire, c'est-à-dire invariable dans le temps. La différence permanente de températures établie est fonction de la conductibilité calorifique du

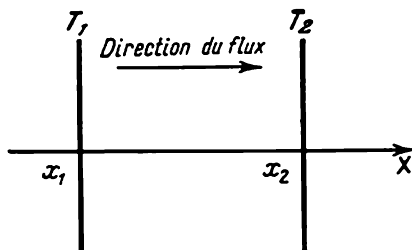


Fig. 54.

gaz (pour une lampe à incandescence, il faut avoir en vue qu'outre l'évacuation de la chaleur par le gaz, dans le cas concret considéré l'évacuation s'effectue principalement par rayonnement).

Dans l'exemple cité de la lampe, le calcul du flux de chaleur présente de grandes difficultés, vu la forme complexe du fil et de l'ampoule, de sorte que la distribution des températures dans le gaz est également fort compliquée.

Pour déterminer les relations quantitatives caractérisant la transmission de la chaleur, on examinera un problème de nature plus simple, rappelant celui examiné avec l'étude de la diffusion.

Supposons que le long d'une certaine direction, par exemple le long de l'axe X, la température varie de place en place, c'est-à-dire est une fonction de x, tandis que dans le plan perpendiculaire à cet axe elle reste partout la même (fig. 54).

La variation de la température le long de l'axe X se caractérise par le gradient de température $\frac{\partial T}{\partial x}$ (si la température ne varie, comme on l'a admis, que le long de l'axe X, on peut au lieu de $\frac{\partial T}{\partial x}$

écrire $\frac{dT}{dx}$). Comme toujours, la signification du gradient de température réside dans le fait qu'il est égal à la variation de la température d'un point à l'autre, rapportée à l'unité de distance qui les sépare. L'existence d'un gradient de température est la condition nécessaire de l'apparition d'une transmission de chaleur, de la même façon qu'il fallait un gradient de concentration pour que la diffusion se déclenche.

La direction du courant de chaleur coïncide avec la direction de la chute de température. Si à l'accroissement de x (c'est-à-dire si $dx > 0$) correspond une chute de température ($dT < 0$), la chaleur est alors transmise dans la direction des x croissants : le courant de chaleur est dirigé de manière à réduire le gradient existant de température, qui l'a engendré. L'expérience montre que le courant de température Q est proportionnel au gradient de température (loi de Fourier) :

$$Q = -\varkappa \frac{dT}{dx}. \tag{45.1}$$

On entendra de nouveau sous le terme de courant de chaleur la quantité de chaleur traversant l'unité de surface par unité de temps.

Le coefficient $\varkappa$ de l'égalité (45.1) porte le nom de *coefficient de conductibilité calorifique*. Comme il s'ensuit de (45.1), il est numériquement égal au courant de chaleur d'un gradient de température égal à l'unité (1 K/cm). Il est facile de constater que le coefficient de conductibilité calorifique dans le système SI s'exprime dans les unités J/m·s·K ou W/m·K et dans le système CGS en erg/cm·s·K. Dans les applications techniques, il est souvent exprimé en kJ/m·h·K.

Dans des conditions de régime stationnaire, la quantité de chaleur Q traversant le gaz par unité de temps est égale à la puissance de la source d'énergie entretenant le gradient de température donné. Cette puissance (habituellement électrique) doit justement être mesurée avec la détermination expérimentale du coefficient de conductibilité thermique (voir ci-dessous).

Au cas où le gaz présentant un gradient de température est abandonné à lui-même, c'est-à-dire qu'il n'est pas alimenté de l'extérieur en énergie, la transmission de chaleur conduit au nivellement de la température. On commencera précisément par l'examen de cette transmission de chaleur en régime non stationnaire. Comme on le verra, la loi de nivellement de la température rappelle beaucoup le phénomène d'homogénéisation de la concentration par diffusion.

§ 46. Transmission de la chaleur en régime non stationnaire

Prenons de nouveau deux récipients *I* et *II* (voir fig. 50) dont les volumes sont respectivement V_1 et V_2 mais cette fois remplis d'un gaz de composition homogène, sous pression constante dans les

deux récipients. Ces deux récipients sont réunis par un tube de longueur l et de section droite S. Soient T_1 et T_2 les températures du gaz dans les récipients à un instant donné et, pour plus de netteté, posons $T_1 > T_2$.

Si l'on abandonne le gaz à lui-même, la température de celui-ci, par suite de la conductibilité calorifique, s'égalisera dans les deux récipients, c'est-à-dire la différence de températures

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

va décroître dans le temps. Ce phénomène aurait pu être appelé « diffusion de la température ». D'ailleurs il y a aussi dans ce cas une diffusion dans le sens habituel du terme. Car si la température du gaz dans l'un des récipients est plus élevée que dans l'autre, cela veut dire que dans le récipient à température plus élevée il y a plus de molécules rapides que dans l'autre, car la température est définie par l'énergie cinétique moyenne des molécules et cette dernière est d'autant plus grande que le nombre de molécules dotées de grandes vitesses est important. La transmission de la chaleur s'accompagne évidemment de la diffusion de ces molécules rapides et, partant, celle-ci joue un rôle important dans le mécanisme de la transmission de la chaleur.

Cherchons maintenant la loi de décroissance de la différence de températures dans le temps. D'après (45.1) le courant de chaleur traversant le tuyau se définit par l'équation

$$Q = -\varkappa \frac{dT}{dx}.$$

Pour simplifier les raisonnements, admettons que la température le long du tuyau de raccord se modifie uniformément, de sorte qu'à toute unité de longueur incombe la même différence de températures. Il n'est donc plus besoin d'utiliser des grandeurs infiniment petites et on peut écrire

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{l}, \quad Q = -\varkappa \frac{\Delta T}{l}.$$

Durant un temps infiniment petit dt il passera par le tuyau du récipient I dans le récipient II une quantité de chaleur égale à

$$dQ = -\varkappa \frac{\Delta T}{l} S\, dt. \tag{46.1}$$

En conséquence, la température du gaz dans le récipient I diminuera d'une certaine grandeur dT_1, tandis que dans le récipient II elle s'élèvera de dT_2. De combien précisément la température s'élèvera dans le récipient II et s'abaissera dans le récipient I, cela dépend de la capacité calorifique C du gaz, qui est égale au produit de la chaleur spécifique du gaz c_V par sa masse m. Des relations déjà

connues entre la quantité de chaleur et la variation de température il se dégage de façon clair que

$$dT_1 = \frac{dQ}{m_1 c_V}, \quad dT_2 = \frac{dQ}{m_2 c_V}$$

où m_1 et m_2 sont les masses de gaz contenues dans les récipients I et II respectivement; dT_1 et dT_2, les valeurs absolues des variations de la température. Si la densité du gaz dans les récipients est ρ, on a alors:

$$m_1 = \rho V_1, \quad m_2 = \rho V_2,$$

et par suite,

$$dT_1 = \frac{dQ}{\rho V_1 c_V}, \quad dT_2 = \frac{dQ}{\rho V_2 c_V}.$$

La diminution de la température dans le récipient I de dT_1 et l'élévation de la température dans le récipient II de dT_2 se traduisent par une diminution de la différence de températures dans ces récipients de la grandeur

$$d(\Delta T) = dT_1 + dT_2 = \frac{dQ}{\rho c_V}\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) = \frac{dQ}{\rho c_V} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}.$$

En y portant la valeur de dQ tirée de (46.1), il vient:

$$d(\Delta T) = -\frac{\varkappa S \Delta T}{l \rho c_V} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} dt.$$

Notons, comme auparavant, le volume réduit $\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}$ par V_0. Alors

$$d(\Delta T) = -\frac{\varkappa S \Delta T}{l \rho c_V V_0} dt \quad \text{ou} \quad \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -\frac{\varkappa S}{l \rho c_V V_0} dt.$$

Intégrant cette équation, il vient:

$$\operatorname{Log} \Delta T = -\frac{\varkappa S}{l \rho c_V V_0} t + \operatorname{Log} A, \tag{46.2}$$

où A est la constante d'intégration. Elle peut être facilement déterminée sur la base des considérations que la différence de températures au moment initial, c'est-à-dire pour $t = 0$, est $(\Delta T)_0$. Portant dans (46.2) $t = 0$ et $\Delta T = (\Delta T)_0$, on obtient $A = (\Delta T)_0$; donc,

$$\Delta T = (\Delta T)_0 \exp\left(-\frac{\varkappa S}{l \rho c_V V_0} t\right). \tag{46.3}$$

L'équation (46.3) traduit la loi qui nous intéresse du nivellement de la température dans le temps par transmission de la chaleur. C'est une loi tout à fait analogue à la loi d'homogénéisation de la concentration par diffusion (41.5). Dans les deux cas le nivellement s'opère suivant la loi exponentielle.

En comparant (46.3) et (41.5)

$$\Delta n = (\Delta n)_0 \exp\left(-D \frac{S}{V_0 l} t\right),$$

on voit que les facteurs exponentiels dans le second membre des deux équations coïncident si l'on pose

$$\frac{\varkappa}{\rho c_V} = D.$$

Cela signifie que l'expression $\varkappa/\rho c_V$ est le coefficient de « diffusion de la température ». La grandeur $\varkappa/\rho c_V$ dépendant des propriétés du gaz permet de caractériser la vitesse de nivellement de la température. Aussi cette grandeur a-t-elle reçu le nom de *coefficient de conductivité de température* ou de *diffusion thermique du gaz* (ou de tout autre corps).

Le facteur S/V_0l est un nombre purement géométrique et ne caractérise que l'installation.

Il n'est pas difficile de se convaincre que le coefficient de diffusion thermique, de même que le coefficient de diffusion, s'exprime en m²/s.

Comme dans le cas de la diffusion, introduisons la *constante de temps* de la transmission de la chaleur

$$\tau = \frac{\rho c_V}{\varkappa} \frac{lV_0}{S}.$$

C'est l'intervalle de temps durant lequel la différence de températures entre les deux volumes, du fait de la conductibilité calorifique du gaz, diminue de e fois.

§ 47. Transmission de la chaleur en régime stationnaire. Calcul du coefficient de conductibilité calorifique

Du fait de l'agitation thermique des molécules gazeuses, toute section du volume occupé par le gaz est traversée par des molécules. Soit, comme toujours, un certain élément de surface S (fig. 55) perpendiculaire à l'axe X le long duquel est maintenue une différence de températures constante (régime stationnaire). Posons que la température T_1 est supérieure à T_2.

L'élément de surface S est traversé par des molécules aussi bien de droite à gauche que de gauche à droite et, si la pression du gaz est la même en tous les points, le nombre de molécules traversant en 1 s l'unité de surface S de gauche et de droite est évidemment identique. Mais les molécules venant de gauche véhiculent une énergie plus grande que les molécules s'approchant de l'élément de surface de la droite, car elles viennent d'une région de plus haute température. Il apparaît donc un courant de chaleur (de la gauche vers la droite) égal à la différence des énergies véhiculées par les molécules de gauche et de droite.

On peut toujours considérer que le nombre de molécules N_1 traversant 1 cm² de l'élément de surface par 1 s de gauche à droite

est égal à $\frac{1}{6} n\bar{v}$. De même, de droite vers la gauche il passe N_2 molécules, où $N_2 = \frac{1}{6} n\bar{v}$. $\bar{v}$ est ici la vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules et n, le nombre de molécules dans l'unité de volume. Comme on vient de le noter, les nombres de molécules N_1 et N_2 sont les mêmes, mais les énergies qu'elles véhiculent sont différentes. Cherchons ces énergies.

Les molécules s'approchant de l'élément de surface S de la gauche arrivent avec de l'énergie qu'elles ont acquise après le dernier choc devant l'élément de surface. La longueur du libre parcours varie avec la molécule, mais pour une estimation grossière, on peut

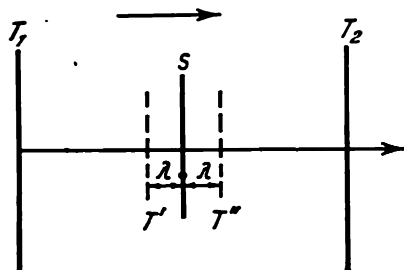


Fig. 55.

admettre que toutes les molécules s'approchant de l'élément de surface S ont subi la dernière collision à une distance qui s'en éloigne de la longueur moyenne du libre parcours λ. En conséquence, on peut considérer que les molécules venant vers l'élément de surface de la gauche possèdent une énergie moyenne U_1 correspondant à la température T' au point situé à gauche de l'élément de surface S à la distance λ. La quantité d'énergie véhiculée en 1 s par ces molécules vers 1 cm^2 de l'élément de surface est

$$Q_1 = \frac{1}{6} n\bar{v}U_1.$$

Une quantité d'énergie analogue est apportée par les molécules venant de la droite,

$$Q_2 = \frac{1}{6} n\bar{v}U_2,$$

où U_2 est l'énergie des molécules correspondant à la température T'' au point éloigné de l'élément de surface du côté droit de la distance λ. La quantité d'énergie totale traversant 1 cm^2 de l'élément de surface en 1 s est donc

$$Q = Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6} n\bar{v} (U_1 - U_2),$$

où U_1 et U_2 sont les valeurs moyennes de l'énergie d'une molécule aux températures T' et T'' aux points éloignés l'un de l'autre de la distance 2λ.

L'énergie moyenne d'une molécule U est proportionnelle à la température et peut être exprimée au moyen de la capacité calorifique de gaz C_V.

En effet, l'énergie moyenne de la molécule est égale à $\frac{i}{2}kT$, où i est le nombre de degrés de liberté. D'autre part, la chaleur molaire du gaz $C_V = \frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_0$, où N_0 est le nombre d'Avogadro.

Donc,

$$U = \frac{i}{2}kT = \frac{C_V}{N}T.$$

Aussi peut-on écrire l'expression pour Q sous la forme:

$$Q = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{C_V}{N_0}(T' - T'').$$

La différence de températures $T' - T''$ entre les points se trouvant des deux côtés de l'élément de surface à la distance λ de ce dernier n'est pas difficile à déterminer à partir de la valeur du gradient de température:

$$T' - T'' = -2\lambda\frac{dT}{dx},$$

car le gradient de température $\frac{dT}{dx}$ est la variation de la température par unité de longueur. Le signe moins marque que l'accroissement de x correspond à la chute de T. D'où

$$Q = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{C_V}{N_0}\frac{dT}{dx}. \tag{47.1}$$

Confrontant (47.1) et (45.1), on obtient l'expression du coefficient de conductibilité calorifique:

$$\varkappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{C_V}{N_0}. \tag{47.2}$$

Si l'on tient compte que $C_V = \mu c_V$, où c_V est une chaleur spécifique, μ, le poids moléculaire et $\mu/N_0 = m$, la masse d'une molécule, on peut récrire (47.2) sous la forme:

$$\varkappa = \frac{1}{3}mn\bar{v}\lambda c_V = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V, \tag{47.3}$$

où ρ est la densité de gaz égale à mn (produit de la masse de la molécule par le nombre de molécules dans l'unité de volume).

Les expressions (47.2) et (47.3) ne donnent qu'une valeur approchée du coefficient de conductibilité calorifique du gaz, car le facteur numérique dans ces formules est fonction des hypothèses faites avec les calculs et n'est qu'approximativement égal à 1/3. Le calcul précis de ce facteur présente beaucoup de difficultés.

Dépendance du coefficient de conductibilité calorifique de la pression et de la température. Les formules (47.2) et (47.3) qu'on vient d'obtenir permettent de juger comment le coefficient de conductibilité calorifique doit dépendre de la pression et de la température du gaz.

Des grandeurs entrant dans les formules (47.2) et (47.3) seuls le nombre de molécules dans l'unité de volume n et la longueur du libre parcours λ dépendent de la pression. Mais la première de ces deux grandeurs est proportionnelle et la seconde inversement proportionnelle à la pression du gaz. Cela conduit à une conclusion importante: l'indépendance du coefficient de la conductibilité calorifique des gaz de la pression.

Cette déduction, à première vue paradoxale, est toutefois pleinement confirmée par des expériences qui montrent qu'avec la variation de la pression du gaz à grande échelle le coefficient de conductibilité calorifique reste invariable. Et c'est seulement pour de très petites pressions que le coefficient de conductibilité calorifique commence à diminuer avec l'abaissement de la pression. Comme on le verra plus bas, cette circonstance n'entre nullement en contradiction avec le mécanisme de la transmission de la chaleur exposé ci-dessus.

En ce qui concerne la dépendance de la température, il s'ensuit de la formule (47.3) que le coefficient de conductibilité calorifique, proportionnel à la vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules, doit se modifier avec la variation de la température de la même façon que $\bar{v}$, c'est-à-dire proportionnellement à $\sqrt{T}$.

En réalité, le coefficient de conductibilité calorifique, comme le confirme l'expérience, s'accroît avec la température un peu plus vite que ne croît $\sqrt{T}$. Il fallait s'y attendre, vu que le coefficient de conductibilité calorifique est également proportionnel à la longueur moyenne du libre parcours, qui croît aussi avec la température. Pour les gaz polyatomiques, il faut également prendre en considération l'accroissement de la capacité calorifique avec la température.

L'accroissement de la longueur du libre parcours avec la température est en relation avec le fait que les molécules ne peuvent, comme nous le savons, être assimilées à des billes rigides. L'accroissement plus rapide que d'après la loi $\sqrt{T}$ du coefficient de conducti bilité calorifique avec la température, obtenu par l'expérience, en est une confirmation.

Coefficient de conductibilité calorifique et dimensions des molécules. L'équation (47.2) peut être transformée, si l'on y substitue

à λ sa valeur tirée de la formule (36.4). L'expression du coefficient de la conductibilité calorifique devient alors:

$$\varkappa = \frac{\bar{v}C_V}{3\sqrt{2}\,\sigma N_0}, \quad \text{où} \quad \sigma = 4\pi r^2. \tag{47.3a}$$

Les grandeurs $\bar{v}$ et C_V sont habituellement connues d'autres sources. La formule présentée peut donc servir pour l'évaluation de la section transversale σ ou du rayon des molécules, si l'on a mesuré la valeur du coefficient de conductibilité calorifique.

Ainsi, par exemple, d'après les données des mesures, le coefficient de conductibilité calorifique de l'oxygène à 0 °C est 0,024 W/m·K. Utilisant les valeurs déjà connues de $\bar{v}$ et de C_V, il vient:

$$\sigma = \frac{\bar{v}C_V}{3\sqrt{2}\,\varkappa N_0} \approx \frac{5\cdot 10^2\cdot 20{,}9}{3\cdot 1{,}4\cdot 0{,}024\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}} = 1{,}7\cdot 10^{-19}\ \text{m}^2.$$

D'où le rayon de la molécule est

$$r = \sqrt{\sigma/4\pi} \approx 1{,}4\cdot 10^{-10}\ \text{m}.$$

Les dimensions des molécules de la plupart des gaz sont du même ordre de grandeur, comme cela se voit d'après le tableau 8.

Tableau 8

Gaz	Diamètre de la molécule	Gaz	Diamètre de la molécule
Hydrogène	$2{,}74\cdot 10^{-10}$ m	Oxygène	$3{,}61\cdot 10^{-10}$ m
Hélium	$2{,}18\cdot 10^{-10}$ m	Argon	$3{,}64\cdot 10^{-10}$ m
Azote	$3{,}75\cdot 10^{-10}$ m		

Ainsi donc, des grandeurs entrant dans l'expression du coefficient de conductibilité calorifique (47.3*a*) C_V et σ sont à peu près les mêmes pour tous les gaz parfaits. Aussi la différence dans les valeurs du coefficient de conductibilité calorifique ne peut-elle être due qu'à la différence des valeurs de la vitesse moyenne des molécules $\bar{v}$. Comme la vitesse v des molécules à la température donnée dépend de leur masse, il s'ensuit que pour les gaz légers, dont les molécules ont une grande vitesse d'agitation thermique, il faut s'attendre à ce que le coefficient de conductibilité calorifique en sera plus grand que pour des gaz lourds. Cela est bien confirmé par l'expérience, comme on le voit sur le tableau 9 fournissant les données expérimentales sur les coefficients de conductibilité calorifique des gaz.

Tableau 9

Gaz	$\varkappa$, W/m·K	Gaz	$\varkappa$, W/m·K
Hydrogène	0,176	Oxygène	0,024
Hélium	0,142	Gaz carbonique	0,014

Grâce à sa conductibilité calorifique élevée, l'hydrogène est utilisé pour le refroidissement de différentes installations industrielles au cas où le refroidissement par l'eau s'avère, pour quelque raison, impossible, par exemple dans de grosses turbogénératrices.

Si les dimensions des molécules gazeuses sont connues sur la base d'autres mesures quelconques, on peut, par la mesure de la conductibilité calorifique, déterminer la valeur de σ. Il est évident que les dimensions des molécules peuvent être obtenues à partir d'autres coefficients de transfert.

Mesure du coefficient de conductibilité calorifique. L'étude expérimentale de la conductibilité calorifique des gaz se complique généralement par le fait que la transmission de la chaleur y peut s'effectuer non pas seulement par le mécanisme décrit plus haut, mais également par la soi-disante convection qui se déclenche facilement dans le gaz. La convection c'est la transmission de chaleur qui s'effectue simultanément au déplacement de la masse gazeuse sous l'effet de la pesanteur en présence d'une différence de températures. La convection, de même que la conductibilité calorifique, tend à égaliser les températures dans le gaz. Aussi est-il difficile dans la pratique de distinguer ces deux mécanismes de transmission de la chaleur et en mesurant la conductibilité calorifique il faut veiller à ce que les conditions de l'apparition de la convection soient exclues. Un des procédés les plus répandus de mesure de la conductibilité calorifique des gaz est le suivant (Schleiermacher, 1888).

Le gaz étudié remplit l'espace entre deux cylindres coaxiaux de rayons r_1 et r_2 (fig. 56) dont l'un (habituellement celui de l'intérieur) est chauffé à l'électricité par un four de puissance W, tandis que l'autre est refroidi de manière que sa température T_2 demeure tout le temps constante. Le rôle du cylindre intérieur peut être rempli par un mince fil par lequel on fait passer le courant électrique et qui joue ainsi le rôle de réchauffeur (fig. 57).

Au bout d'un certain temps après l'enclenchement du réchauffeur, il s'établit un état stationnaire pour lequel la température T_1 du cylindre intérieur réchauffé devient également constante. Il s'établit ainsi entre les cylindres intérieur et extérieur une différence de températures $T_1 - T_2$ constante. La grandeur de cette

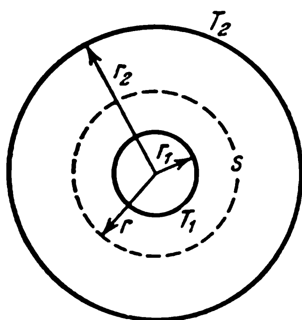


Fig. 56.

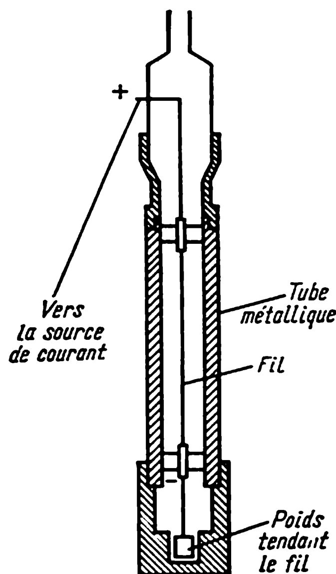


Fig. 57.

différence de températures est fonction de la conductibilité calorifique du gaz. Il n'est pas difficile de trouver cette liaison.

Si la hauteur du cylindre est] h (pour éviter l'erreur due à la convection, le cylindre doit être disposé verticalement), la quantité de chaleur traversant en 1 s une section cylindrique S quelconque de rayon r (c'est-à-dire $S = 2\pi rh$) est définie par l'équation

$$\dot{Q} = -\varkappa \frac{dT}{dr} S,$$

où dT/dr est le gradient de température le long du rayon du cylindre. Si la hauteur du cylindre est suffisamment grande par rapport au rayon, la température le long de l'axe du cylindre peut alors être considérée partout comme la même.

En un régime stationnaire, Q est égale à la puissance du réchauffeur W. Donc,

$$W = -2\pi rh\varkappa \frac{dT}{dr},$$

d'où

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{W}{2\pi\varkappa h} \frac{1}{r} \quad \text{ou} \quad dT = -\frac{W}{2\pi\varkappa h} \frac{dr}{r}.$$

Intégrant, il vient:

$$T = -\frac{W}{2\pi\varkappa h} \operatorname{Log} r + C,$$

où C est la constante d'intégration qu'on peut obtenir à partir de la condition selon laquelle $T = T_1$ avec $r = r_1$ et $T = T_2$ avec $r = r_2$, c'est-à-dire

$$T_1 = -\frac{W}{2\pi\varkappa h} \operatorname{Log} r_1 + C,$$

$$T_2 = -\frac{W}{2\pi\varkappa h} \operatorname{Log} r_2 + C, \qquad (47.4)$$

$$T_1 - T_2 = \frac{W}{2\pi\varkappa h} \operatorname{Log} \frac{r_2}{r_1}.$$

Ainsi donc, la température stabilisée du cylindre chauffé est

$$T_1 = T_2 + \frac{W}{2\pi\varkappa h} \operatorname{Log} \frac{r_2}{r_1}.$$

Après avoir mesuré les températures T_1 et T_2 et connaissant les dimensions géométriques de l'instrument et la puissance du réchauffeur, on peut calculer le coefficient de conductibilité calorifique:

$$\varkappa = \frac{W}{2\pi h (T_1 - T_2)} \operatorname{Log} \frac{r_2}{r_1}.$$

§ 48. Viscosité des gaz (frottement interne)

La viscosité des gaz (de même que des liquides) est la propriété qui contribue au nivellement des vitesses de mouvement de différentes couches gazeuses. C'est ainsi que grâce à cette propriété le vent se ralentit et la tempête s'apaise avec le temps. L'égalisation des vitesses des couches gazeuses voisines, si ces vitesses sont différentes, se réalise par transmission de l'impulsion (de la quantité de mouvement) de la couche de plus grande vitesse à celle qui se déplace à une vitesse moindre.

Si des forces extérieures maintiennent constante la différence des vitesses de mouvement entre les différentes couches gazeuses, le flux d'impulsion d'une couche à l'autre sera également constant (stationnaire), ce dernier étant dirigé suivant la chute des vitesses. Ce cas est, par exemple, observé au cours d'un lent écoulement du gaz (ou du liquide) entre deux plaques ou dans un tube sous l'action d'une différence de pressions extérieure constante et dirigée suivant le mouvement.

On sait que dans un écoulement du gaz au sein d'un tuyau les vitesses des différentes couches se répartissent comme c'est indiqué sur la figure 58, où les flèches sont les vecteurs de la vitesse de mouvement du gaz. La vitesse la plus grande s'observe dans la partie moyenne, attenant à l'axe du tuyau; à mesure que l'on s'approche des parois la vitesse diminue, tandis que la couche adhérant directement à la paroi demeure immobile.

Dans un tel écoulement il y a transfert d'impulsion de la couche gazeuse centrale, où la vitesse est maximale, aux couches se mouvant à une vitesse moindre. Comme ce phénomène est lié à une variation de la quantité de mouvement, le gaz se conduit comme s'il était soumis à une certaine force (la force de frottement interne).

Au point de vue quantitatif, le transfert d'impulsion peut être décrit comme on l'a fait pour le transfert d'énergie au cours de la transmission de la chaleur.

Supposons que la variation de la vitesse de mouvement du gaz s'effectue dans la direction de l'axe X qui, dans le cas considéré,

est perpendiculaire à la direction de la vitesse même du mouvement du gaz (fig. 59).

Dans la direction perpendiculaire à l'axe X la vitesse de mouvement est la même en tous les points. Cela veut dire que la vitesse v n'est fonction que de x. Alors, comme le montre l'expérience, la

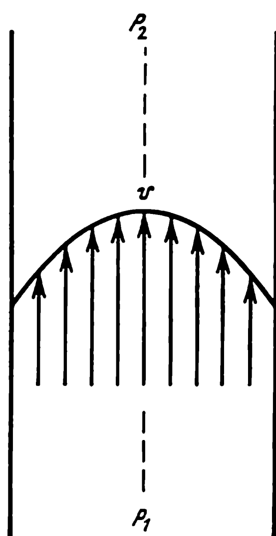


Fig. 58.

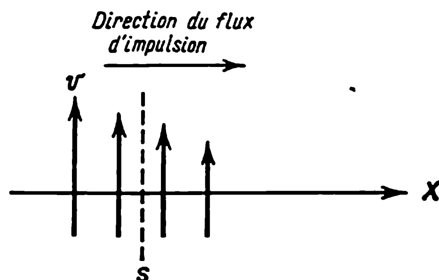


Fig. 59.

quantité de mouvement L transportée en 1 s par 1 cm² de section perpendiculaire à l'axe X se déterminera par l'équation

$$L = -\eta \frac{dv}{dx}, \tag{48.1}$$

où dv/dx est le gradient de vitesse le long de l'axe X caractérisant la rapidité de variation de la vitesse le long de cet axe (variation de la vitesse par unité de longueur). Le signe moins veut dire que le transfert d'impulsion s'effectue dans le sens de la diminution de la vitesse.

Le coefficient η est appelé *coefficient de viscosité* ou coefficient de *frottement interne* du gaz et, comme les coefficients de diffusion et de conductibilité calorifique, il dépend des propriétés du gaz. Quelquefois le coefficient η, défini par l'équation (48.1), est dénommé coefficient de viscosité dynamique, pour le différencier du coefficient de viscosité cinématique qui est égal au quotient η/ρ, où ρ est la densité du gaz (sur cette grandeur, voir ci-dessous).

La signification physique du coefficient de viscosité réside dans ce qu'il est numériquement égal à la quantité de mouvement transportée par unité de temps (1 s) à travers un élément de surface de 1 cm² avec un gradient de vitesse (dans la direction perpendiculaire à l'élément de surface) égal à l'unité (1 cm/s par 1 cm de longueur).

Dans le système SI on choisit pour unité de viscosité le coefficient de viscosité d'une telle substance (gaz) dans laquelle avec un gra-

dient de vitesse égal à l'unité (1 s^{-1}) à travers un élément de surface de 1 m^2 est transportée une quantité de mouvement de 1 kg·m/s en 1 s, c'est-à-dire que le coefficient de viscosité s'exprime en unités kg/m·s. Dans le système CGS le coefficient de viscosité se mesure en g/cm·s. On appelle cette unité *poise*. Le coefficient de viscosité cinématique se mesure en conséquence en m^2/s et cm^2/s. L'unité cm^2/s porte le nom de *stokes*.

Avec le transfert d'impulsion d'une couche à l'autre il se produit une variation de l'impulsion de ces couches (élévation ou diminution). Cela signifie que chaque couche est soumise à une force égale à la variation de l'impulsion en l'unité de temps (second principe de Newton). Car L dans l'équation (48.1) est le transfert d'impulsion en l'unité de temps! La viscosité conduit donc à ce que toute couche gazeuse en mouvement par rapport à la couche voisine subit l'action d'une certaine force.

Cette force n'est autre chose que la force de frottement entre les couches gazeuses se déplaçant à des vitesses différentes. D'où la dénomination *frottement interne*. Aussi l'équation (48.1) peut-elle être récrite sous la forme

$$F = -\eta \frac{dv}{dx} \tag{48.1a}$$

où F est la force agissant sur l'unité de l'élément de surface séparant deux couches voisines du gaz. Le coefficient de viscosité est numériquement égal à la force sollicitant l'unité d'élément de surface pour un gradient de vitesse égal à l'unité.

Le frottement interne est la raison de la nécessité d'une certaine différence de pression pour l'écoulement du gaz (ou du liquide) à travers un tuyau. Pour que la vitesse de l'écoulement ait une certaine valeur donnée, cette différence de pression doit être d'autant plus grande qu'est grand le coefficient de frottement interne η.

La dépendance entre le volume V du gaz traversant en l'unité de temps la section du tuyau et la différence de pression Δp exigée pour cela s'établit d'après la formule connue de Poiseuille:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l} \tag{48.2}$$

où l est la longueur du tuyau et R, son rayon.

En utilisant cette formule, on peut, après avoir mesuré le volume de gaz traversant en un certain laps de temps le tuyau, ainsi que la différence de pression à ses extrémités et en connaissant les dimensions du tuyau, déterminer le coefficient de viscosité du gaz.

Calcul du coefficient de viscosité des gaz. La grandeur du coefficient de viscosité d'un gaz peut être évaluée de façon identique au procédé utilisé pour le calcul du coefficient de conductibilité calorifique ou de celui de la diffusion.

Si le gaz s'écoule avec une certaine vitesse v, cela signifie que toutes ses molécules possèdent cette vitesse, en plus de la vitesse de l'agitation thermique qui anime un gaz en écoulement de la même façon qu'un gaz au repos. Chaque molécule a donc une impulsion mv (m est la masse de la molécule) dirigée dans la même direction pour toutes les molécules. En général, la vitesse d'écoulement du gaz est beaucoup inférieure à la vitesse moyenne de l'agitation thermique de ses molécules *).

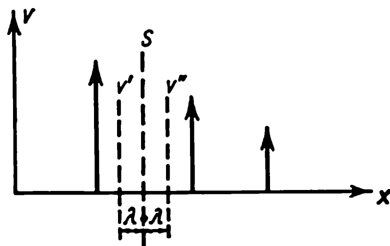


Fig. 60.

Examinons un élément de surface S parallèle à la vitesse d'écoulement du gaz et, par suite, perpendiculaire à la direction de transfert de l'impulsion (fig. 60). Supposons que la vitesse de l'écoulement du gaz diminue dans la direction de l'axe X, c'est-à-dire que la vitesse de l'écoulement à droite de l'élément de surface est inférieure à celle qui est à gauche. Grâce à l'échange de molécules entre les deux couches gazeuses (l'échange est le fait des agitations thermiques), cette différence s'atténue. Les molécules situées à droite de S sont remplacées par d'autres molécules venant de la gauche qui possèdent une plus grande vitesse et, partant, une impulsion plus importante. La collision de ces molécules avec celles qui se trouvaient jusqu'à cet instant à droite de S entraînera une distribution d'une plus grande vitesse d'écoulement entre toutes les molécules de droite, après quoi la vitesse d'écoulement et, partant, l'impulsion augmenteront, tandis que la vitesse et l'impulsion de la couche gazeuse située à gauche de S décroîtront.

En d'autres termes, l'échange entre les molécules engendré par les agitations thermiques conduit au nivellement des vitesses d'écoulement des différentes couches du gaz. Tel est le mécanisme de transfert de l'impulsion en direction de l'axe X d'une des couches à l'autre dans un gaz en écoulement.

---

*) Quand la vitesse d'écoulement du gaz dépasse la vitesse des agitations thermiques des molécules (plus précisément, la vitesse du son dans le gaz considéré), il survient une série de phénomènes nouveaux qui sont l'objet d'étude de la *dynamique de gaz*.

La grandeur du flux de l'impulsion L transportée en l'unité de temps (1 s) à travers l'unité d'élément de surface S se définit par la différence des impulsions L_1 et L_2 véhiculées par les molécules traversant l'élément S à gauche et à droite. L'impulsion L_1 véhiculée par les molécules de gauche à droite est égale au produit de l'impulsion d'une molécule isolée par le nombre de molécules traversant l'unité de surface par unité de temps. Ce dernier, comme il a été montré plus haut, est égal à $\frac{1}{6} n\bar{v}$ (n étant le nombre de molécules dans l'unité de volume, $\bar{v}$ la vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules). L'impulsion que la molécule isolée transporte au cours de la traversée de l'élément S est l'impulsion que la molécule possédait après la dernière collision devant l'élément de surface, c'est-à-dire à la distance de l'ordre de la longueur du libre parcours de l'élément de surface λ.

Si la vitesse d'écoulement du gaz à la distance λ à gauche de S est v', l'impulsion de la molécule reliée à l'écoulement du gaz est alors mv' (m étant la masse de la molécule). Ainsi donc

$$L_1 = \frac{1}{6} n\bar{v}mv'.$$

Respectivement, pour les molécules traversant l'élément S de droite

$$L_2 = \frac{1}{6} n\bar{v}mv'',$$

où v'' est la vitesse d'écoulement du gaz à la distance λ à droite de S. Le flux d'impulsion résultant L à travers l'unite de surface par 1 s est égal à

$$L = L_1 - L_2 = \frac{1}{6} mn\bar{v}(v' - v''),$$

où $v' - v''$ est la différence des vitesses d'écoulement du gaz aux points éloignés l'un de l'autre de la distance 2λ, c'est-à-dire

$$v' - v'' = -2\lambda \frac{dv}{dx},$$

d'où

$$L = -\frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda \frac{dv}{dx}.$$

En comparant cette expression avec (48.1), on obtient l'expression du coefficient de viscosité:

$$\eta = \frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda = \frac{1}{3} \rho\bar{v}\lambda, \tag{48.3}$$

où ρ est la densité du gaz.

L'expression (48.3), de même que celle obtenue auparavant pour le coefficient de conductibilité calorifique, fournit l'estimation du coefficient de viscosité au facteur numérique près qui n'est qu'approximativement égal à 1/3.

Il s'ensuit de cette expression que le coefficient de viscosité ne doit également pas dépendre de la pression, car le produit $\rho\lambda$ est indépendant de la pression. Les expériences de mesure de la viscosité dans une large gamme de pressions confirment cette déduction.

En confrontant les expressions des coefficients de la conductibilité calorifique (47.3) et de la viscosité (48.3), on voit qu'il existe entre eux une relation simple:

$$\varkappa = \eta c_V, \qquad (48.4)$$

où c_V est la chaleur spécifique à volume constant. Cette relation établit la liaison entre des phénomènes purement mécaniques et des phénomènes calorifiques (transmission de la chaleur) dans le gaz. Les grandeurs qui y entrent se mesurent directement dans l'expérience.

Tableau 10

Gaz	$\eta \cdot 10^5$, kg/m·s	$\varkappa \cdot 10^2$, W/m·K	c_V, J/kg·K	$\varkappa/\eta c_V$
Azote	1,66	2,36	745,2	1,91
Oxygène	1,92	2,39	653,0	1,91
Vapeur d'eau	1,21	2,40	1532,0	1,24
Gaz carbonique	1,38	1,42	632,1	1,63

Le tableau 10 fournit les mesures du coefficient de viscosité, de la conductibilité calorifique et de la chaleur spécifique pour quelques gaz, ainsi que les valeurs, calculées sur la base de ces données, du rapport $\varkappa/\eta c_V$ qui, d'après (48.4), doit être égal à l'unité. On voit du tableau qu'en ce qui concerne l'ordre de grandeur l'équation (48.4) est confirmée de façon satisfaisante. On ne peut s'attendre à une meilleure coïncidence des résultats de l'expérience avec la valeur théorique de $\frac{\varkappa}{\eta c_V} = 1$, si l'on tient compte de la nature approchée du calcul des coefficients η et $\varkappa$.

Le coefficient de frottement interne doit, de même que le coefficient de conductibilité calorifique, dépendre de la température, car dans l'expression de η entre la vitesse moyenne des agitations thermiques des molécules dépendant de la temperature suivant la loi $\sqrt{T}$. Le coefficient de viscosité doit donc aussi s'accroître avec l'élévation de la température proportionnellement à $\sqrt{T}$.

En réalité la viscosité croît un peu plus vite que $\sqrt{T}$. C'est la conséquence du fait qu'avec l'élévation de la température on voit non seulement croître la vitesse des molécules, mais également diminuer la section transversale efficace, entraînant ainsi l'accrois-

sement de la longueur du libre parcours ; la distance du lieu de la dernière collision devant la couche considérée devient plus grande et, partant, on voit s'accroître la variation d'impulsion que la molécule véhicule avec elle.

Ainsi donc, les conceptions moléculaires et cinétiques du mécanisme de la viscosité se trouvent qualitativement comme quantitativement en accord satisfaisant avec l'expérience.

Etant donné que dans l'expression de η entre la longueur moyenne du libre parcours, il devient possible, en mesurant le coefficient de viscosité, comme celui de la conductibilité calorifique, d'évaluer (ou en tout cas d'apprécier) les dimensions des molécules.

§ 49. Mesure du coefficient de viscosité (viscosimétrie)

Comme il a déjà été rappelé, le coefficient de viscosité peut être déterminé si l'on mesure la vitesse d'écoulement du gaz à travers un tuyau de dimensions géométriques connues. En s'inspirant de la formule de Poiseuille (48.2), on peut, sur la base de ces mesures, calculer le coefficient de viscosité.

Il faut cependant avoir en vue que pour monter cette expérience tout tuyau ne convient pas. En effet, il faut, pour pouvoir mesurer la viscosité, que l'écoulement du gaz soit *laminaire*. On désigne ainsi un écoulement du gaz (ou du liquide) pour lequel la vitesse de mouvement du gaz dans la direction perpendiculaire à l'axe du tuyau est en tous les points nulle, c'est-à-dire pour lequel les couches gazeuses restent mutuellement parallèles, tout en s'écoulant à des vitesses différentes. Or pour une certaine valeur de la vitesse du courant, dépendant des propriétés du gaz et du rayon du tuyau, on voit apparaître dans le gaz des tourbillons perturbant l'écoulement laminaire. Pour ce *courant tourbillonnaire* ou turbulent la formule de Poiseuille cesse d'être applicable. Plus la section du tuyau est faible, plus grande doit être la vitesse capable d'engendrer des tourbillons. Pour qu'à des vitesses ordinaires de l'écoulement les tourbillons ne puissent se former, il faut que le tuyau soit très mince ou, comme on dit, capillaire.

C'est pourquoi la méthode de mesure du coefficient de viscosité, basée sur l'utilisation de la formule de Poiseuille, est souvent appelée méthode du tube capillaire, tandis que les appareils correspondants sont dénommés *viscosimètres capillaires*.

Il est connu de la mécanique des fluides que la transition d'un mouvement laminaire à un mouvement tourbillonnaire (ou turbulent), si elle ne s'effectue pas par bond, se réalise tout de même dans des conditions déterminées dépendant des propriétés du fluide, des dimensions de la conduite et de la vitesse du mouvement. C'est ainsi qu'un écoulement dans un tuyau cylindrique devient turbu-

lent quand la grandeur sans dimensions

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u r}{\eta}$$

devient supérieure à une certaine valeur critique de l'ordre de 1000. ρ est ici la densité du gaz, u la vitesse moyenne de l'écoulement, r le rayon du tuyau et η la viscosité du gaz. Cette quantité est appelée *nombre de Reynolds* (d'où la notation Re). Si le nombre de Reynolds est inférieur à la valeur critique, le mouvement demeure laminaire, s'il la dépasse, il est turbulent.

Le nombre de Reynolds caractérise, à proprement parler, le rapport entre les forces d'inertie et de viscosité agissant au sein du fluide mobile. Il a cependant une signification moléculaire et cinétique fort simple. Portons dans l'expression de Re au lieu de η sa valeur tirée de (48.3), il vient alors:

$$\mathrm{Re} \approx \frac{u}{\bar{v}} \frac{r}{\lambda}.$$

Il faut donc, pour que l'écoulement devienne turbulent, que la vitesse de mouvement du gaz soit grande devant la vitesse moyenne des agitations thermiques des molécules, ou que le rayon du tuyau soit grand devant la longueur du libre parcours. La seconde condition est pratiquement presque toujours réalisée dans les gaz, la première ne l'est presque jamais. Cela n'empèche pas toutefois que le nombre Re puisse acquérir des valeurs supérieures à la valeur critique. Il est évident que pour que le mouvement soit laminaire, la vitesse d'écoulement du gaz u doit être petite. C'est seulement dans ce cas que Re peut devenir inférieur à la valeur critique (de l'ordre de 1000).

Méthode d'amortissement des oscillations. Pour la mesure du coefficient de viscosité, il n'est pas nécessaire que le gaz se déplace par rapport aux parois du récipient au repos. On peut également utiliser le mouvement de la paroi rigide par rapport au gaz. C'est la situation qui se crée dans les viscosimètres, dans lesquels le coefficient de viscosité est évalué d'après les amortissements des oscillations d'un disque, d'une sphère ou d'un cylindre immergés dans le gaz étudié et qui y effectuent des oscillations. Le principe d'action du viscosimètre de ce genre est illustré à la figure 61.

Dans un récipient en verre A on fixe deux disques B et B' distants de quelques millimètres (ces petites distances sont nécessaires pour garantir la linéarité du mouvement). Entre ces disques est suspendu par un fil fin un disque circulaire (dans l'appareil décrit il est en verre) qui peut effectuer des oscillations de torsion avec le fil de suspension. Le fil porte un miroir m permettant d'observer les oscillations du disque et, pour pouvoir déclencher ces oscillations de l'extérieur, ce même fil porte deux aimants minuscules aux pôles dirigés dans des sens opposés.

Si l'on communique au disque un mouvement oscillatoire, puis on l'abandonne à lui-même, l'amplitude des oscillations s'amortira progressivement par suite de la viscosité du gaz occupant le récipient et cet amortissement sera d'autant plus rapide que le coefficient de viscosité du gaz est grand. La rapidité de décroissance de l'amplitude se caractérise par le décrément d'amortissement dit logarithmique. Il est égal au logarithme naturel du quotient de deux amplitudes d'oscillations successives.

La mesure de la viscosité consiste justement, une fois provoquée par un aimant extérieur l'oscillation de torsion du disque, à mesurer (d'après la réflexion de l'échelle éclairée dans le miroir) les amplitudes des oscillations qui se suivent, ainsi que la durée d'une oscillation complète (cette dernière est pratiquement indépendante de l'amplitude). Ces données permettent de calculer le coefficient de viscosité d'après la formule suivante:

$$\eta = \frac{k - k'}{\tau c}.$$

k est ici le décrément logarithmique d'amortissement du disque, k', le décrément logarithmique d'amortissement du fil sans le disque (mais avec le miroir et les petits aimants), τ, la durée d'une oscillation complète et c, une constante dépendant des caractéristiques de l'appareil, qui se détermine une fois pour toute. Pour le faire, le plus simple est de mesurer sur le viscosimètre la viscosité du gaz déjà étudié.

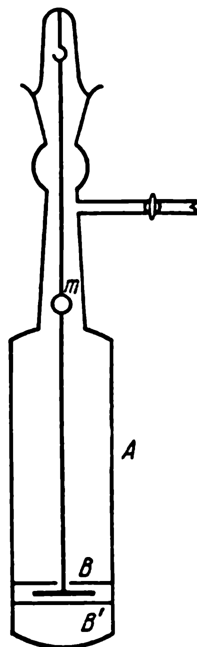


Fig. 61.

L'appareil décrit sert à mesurer la viscosité aux basses températures et pressions.

§ 50. Rapports entre les coefficients de transfert

On a obtenu plus haut un rapport très simple (48.4) entre les coefficients de conductibilité calorifique et de viscosité:

$$\varkappa = \eta c_V.$$

Si l'on compare maintenant les expressions (48.3) et (42.1) des coefficients de viscosité et de diffusion, on verra facilement qu'ils sont mutuellement liés par la relation:

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

La grandeur η/ρ est appelée, comme on le sait, *viscosité cinématique*. On voit maintenant qu'elle possède la même dimension que le coefficient de diffusion et lui est numériquement égale. Ce n'est pas le fait du hasard, car la viscosité cinématique a en réalité la signification d'une sorte de coefficient de diffusion. En effet, le coefficient de viscosité η est un certain flux d'impulsion (rapporté à l'unité du gradient de vitesse). D'un autre côté, le produit de la densité du gaz ρ par la vitesse est l'impulsion de l'unité de volume. Aussi le rapport du flux d'impulsion η à la densité ρ constitue-t-il un *flux de vitesse*. C'est ce qui nous autorise d'appeler la viscosité cinématique *coefficient de diffusion de la vitesse*.

Enfin, en confrontant (42.1) et (47.3) donnant les expressions des coefficients de diffusion et de conductibilité calorifique, on obtient le rapport

$$D = \frac{\varkappa}{\rho c_V}, \tag{50.1}$$

où c_V est la chaleur spécifique. On a déjà rencontré la grandeur $\varkappa/\rho c_V$ lors de l'étude du processus d'égalisation de la température (voir p. 177) et on l'a appelée coefficient de conductivité de température ou de diffusion thermique. Ce coefficient, comme il a été indiqué, s'interprète comme un coefficient de diffusion de la température. On s'en convainc facilement par l'analyse du second membre de (50.1). En effet, le coefficient de conductibilité calorifique $\varkappa$ définit le *flux* de la quantité de chaleur véhiculé par le gaz. Quant à la grandeur ρc_V, ce n'est que la capacité calorifique de l'unité de volume gazeux. La variation de la température du gaz se définit, comme il est connu, par le rapport de la quantité de chaleur reçue à la capacité calorifique du gaz ($\Delta T = \Delta Q/C$). Aussi le quotient du *flux* de la quantité de chaleur à la *capacité calorifique*, c'est-à-dire $\frac{\varkappa}{\rho c_V}$, constitue-t-il un *flux* de température pour un gradient de température égal à l'unité.

Il s'ensuit de ce qui vient d'être dit que les phénomènes de transfert étudiés plus haut peuvent être interprétés comme des diffusions : de la substance, de la température et de la vitesse respectivement. C'est la raison des rapports quantitatifs mentionnés entre les coefficients de transfert D, $\varkappa$ et η qui se justifient pleinement au cours des expériences.

Tout coefficient de transfert, une fois mesuré dans une expérience, permet d'évaluer la longueur moyenne du libre parcours λ de la molécule et, partant, de déterminer les dimensions de la molécule d'une façon identique à ce qui a été fait sur la base de la valeur mesurée du coefficient de conductibilité calorifique (voir p. 182). Les valeurs calculées des sections des molécules d'un gaz donné sur la base de différents coefficients de transfert coïncident assez bien entre elles et sont appelées *sections cinétiques du gaz*.

CHAPITRE IV

PHÉNOMÈNES PHYSIQUES DANS DES GAZ RARÉFIÉS (SOUS VIDE)

On a vu que nombre de phénomènes dans les gaz, et en premier lieu les phénomènes de transfert, sont étroitement liés aux collisions entre des molécules. Les caractéristiques quantitatives de ces phénomènes dépendent de la longueur du libre parcours des molécules.

Sous cet angle un grand intérêt présente l'étude des propriétés gazeuses dans les cas où les molécules ne subissent pas de collisions. Il est facile de créer ces conditions, puisque la longueur du libre parcours est en raison inverse de la pression du gaz:

$$\lambda \sim 1/p.$$

A des pressions suffisamment faibles, la longueur du libre parcours des molécules peut atteindre la grandeur dépassant les dimensions du récipient contenant le gaz. Ainsi, par exemple, pour une pression d'environ 10^{-6} mm de mercure, qui peut être facilement atteinte par les moyens actuels de la technique du vide, la longueur du libre parcours des molécules monte à quelques dizaines de mètres (tandis qu'à la pression atmosphérique elle est d'environ 10^{-5} cm). A une telle pression dans un récipient de dimensions ordinaires (quelques dizaines de centimètres) les molécules gazeuses ne se heurteront pratiquement pas. Les collisions ne se produiront qu'avec les parois du récipient.

La raréfaction du gaz pour laquelle la longueur moyenne du libre parcours des molécules devient supérieure aux dimensions du récipient est appelée *vide*. La notion du vide est donc une notion relative: plus le récipient contenant le gaz est de dimension restreinte, plus grande doit être la pression à laquelle les conditions du vide sont remplies. Ainsi, pour un gaz remplissant les substances poreuses, les dimensions des pores étant de l'ordre de 10^{-5} cm, la pression atmosphérique crée déjà des conditions du vide, et c'est la raison de certaines propriétés de ces substances.

Examinons quelques phénomènes qui se déroulent dans le vide de façon essentiellement différente que sous des hautes pressions. C'est en premier lieu le cas du phénomène de transfert: transmission de chaleur, viscosité et diffusion.

§ 51. Transmission de la chaleur dans les gaz sous faibles pressions

De l'expression du coefficient de conductibilité calorifique obtenue auparavant $\varkappa = \frac{1}{3} nmc_V\lambda\bar{v}$ il s'ensuit que ce coefficient ne dépend pas de la pression, car parmi les grandeurs entrant dans cette expression seuls n et λ dépendent de la pression, mais ces derniers y figurent sous forme de produit qui, lui, ne dépend pas de la pression. Cette conséquence de la théorie cinétique, que l'expérience confirme de façon satisfaisante pour des pressions ordinaires, se trouve infirmée dans un gaz raréfié (sous vide).

Si la pression du gaz atteint la valeur pour laquelle la longueur moyenne du libre parcours des molécules λ devient supérieure aux dimensions du récipient contenant le gaz, la notion habituelle de conductibilité calorifique perd alors son sens comme phénomène généré par les collisions des molécules. Aussi parle-t-on dans ce cas de transmission de chaleur et non de conductibilité calorifique.

Quant au transfert de la chaleur (transmission de chaleur), ce phénomène a également lieu dans un gaz raréfié, mais son mécanisme est tout autre. Etant donné que les collisions n'ont alors lieu qu'avec les parois du récipient, le phénomène de transfert de la chaleur dans le vide d'une surface plus chauffée à une surface qui l'est moins peut être décrit approximativement de la façon suivante. Les molécules du gaz, en percutant la surface plus chauffée, acquièrent une énergie correspondant à la température de cette surface. Après réflexion sur cette surface, les molécules, sans se heurter, atteignent la surface plus froide et y transmettent leur excès d'énergie en se réfléchissant de cette dernière avec l'énergie correspondant à la température de la surface froide. Avec cette voie de transmission de chaleur d'une surface à l'autre il ne se crée pas au sein du gaz de gradient de température; aussi la notion de conductibilité calorifique perd-elle son sens.

Il est évident que la quantité de chaleur transportée par le gaz est proportionnelle au nombre de chocs contre les parois, c'est-à-dire à la pression du gaz. C'est par ce que le gaz raréfié se différencie du gaz ordinaire de nature dense.

Quoiqu'il soit impossible de parler d'un gradient de température dans le vide, on peut, de façon analogue à l'équation de Fourier (45.1), écrire

$$q = -\varkappa \frac{T_1 - T_2}{d},$$

où au lieu du gradient dT/dx figure la grandeur $(T_1 - T_2)/d$ ($T_1 - T_2$ est ici la différence de températures entre les parois, d est la distance séparant les parois). On peut alors écrire de façon formelle pour le coefficient de « conductibilité calorifique » la même expression

(47.3):

$$\varkappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda c_V.$$

Mais ici par la longueur du libre parcours λ il faut entendre la distance *d*, de sorte que

$$\varkappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} d c_V.$$

Portant dans cette expression au lieu de la densité ρ la grandeur *mn* et au lieu de *n* la grandeur *p*/*kT*, il vient:

$$\varkappa = \frac{1}{3} \frac{pm\bar{v} d c_V}{kT}.$$

Enfin, en multipliant et en divisant le second membre de cette égalité par le nombre d'Avogadro N_0 et considérant que $mN_0c_V = C_V$, tandis que $kN_0 = R$, il vient:

$$\varkappa = \frac{1}{3} \frac{p d \bar{v} C_V}{RT}.$$

Cette expression montre précisément que le coefficient de « conductibilité calorifique » du gaz est proportionnel à la pression *p*. Il faut cependant avoir en vue que ce coefficient ne caractérise pas seulement le gaz, car il dépend de la distance *d* entre les parois.

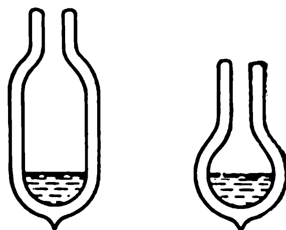


Fig. 62.

Avec la dépendance entre la transmission de chaleur dans le vide et la pression est lié, par exemple, le fait que les *vases de Dewar* (appelés couramment bouteilles thermos) sont constitués d'une double paroi, l'espace entre les parois étant pompé jusqu'à la pression exigée. Ces récipients, fabriqués généralement en forme de cylindre ou de sphère (fig. 62), sont destinés à préserver leur contenu des échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Les vases de Dewar, en particulier, sont utilisés pour conserver des liquides se vaporisant à des basses températures, tels que l'air liquide, l'hydrogène liquide et l'hélium liquide. Grâce à un mauvais échange de chaleur à travers le vide créé entre les parois du vase de Dewar, le liquide contenu à l'intérieur reçoit très peu de chaleur du milieu ambiant et s'évapore de façon suffisamment lente. Pour des raisons analogues, un liquide chaud renfermé dans le vase de Dewar, en abandonnant très peu de chaleur à l'extérieur, se refroidit très lentement.

Tant que la pression de l'air entre les parois du vase de Dewar est telle que la longueur moyenne du libre parcours des molécules reste inférieure à la distance séparant les parois, la transmission de

chaleur à travers l'air est fonction de sa conductibilité calorifique et pratiquement ne dépend pas de la pression. Quoique, comme on le sait, la conductibilité calorifique des gaz soit faible, elle est tout de même trop grande pour que le vase de Dewar puisse remplir ses fonctions d'isolateur, et elle doit être réduite par un abaissement de la pression. Pour des espacements habituels entre les parois des vases de Dewar (environ 1 cm), une diminution de la pression entre ces parois jusqu'à environ 10^{-2} mm de mercure ne se traduit pas par une diminution sensible de la conductibilité calorifique par rapport à celle observée à la pression atmosphérique. Mais si l'on continue à diminuer la pression, la transmission de chaleur devient proportionnelle à la pression et, quand p atteint la valeur d'environ 10^{-3} mm de mercure, cette dernière diminue déjà de 10 fois par rapport à celle ayant lieu à la pression atmosphérique et, en continuant d'abaisser la pression, on diminue également la transmission de chaleur.

§ 52. Ecoulement des gaz sous des faibles pressions (diffusion moléculaire)

L'écoulement des gaz dans des conditions du vide se déroule également de façon différente de celui ayant lieu aux pressions ordinaires.

L'écoulement d'un gaz dense dans des tuyaux (à des faibles vitesses) dépend, comme on le sait, de sa viscosité. En particulier, la différence de pressions, nécessaire au maintient de ce courant et qui est équilibrée justement par la force de frottement interne, est proportionnelle au coefficient de viscosité η (loi de Poiseuille). La viscosité, comme on le sait déjà, est conditionnée par les collisions mutuelles des molécules, et c'est pourquoi le coefficient de viscosité s'avère proportionnel à la longueur du libre parcours des molécules:

$$\eta = \frac{1}{3} mn\lambda\bar{v}.$$

Dans le vide, où les molécules ne se heurtent pas, les conditions sont essentiellement différentes. Le frottement est maintenant en relation avec la transmission de l'impulsion directement aux parois, car c'est seulement avec les parois que les molécules entrent en contact. On peut donc dire que le frottement cesse d'être « interne », la notion de viscosité perdant sa signification antérieure.

L'écoulement du gaz dans les conditions où les molécules ne s'entrechoquent pas porte le nom de *diffusion moléculaire*.

En l'absence de chocs entre les molécules, l'écoulement du gaz semble, à première vue, indépendant de la différence de pressions en divers points du gaz. En effet, la molécule parcourant librement l'espace entre les parois n'est soumise à aucune influence de la part d'autres molécules. Son mouvement ne doit donc pas varier par

suite de la modification en un endroit quelconque du gaz de la densité des particules (du nombre de particules en l'unité de volume) et, partant, de sa pression.

Mais comme le montre l'expérience, la diffusion moléculaire exige également une différence de pressions. Cela tient au fait que la diffusion moléculaire du gaz d'un endroit du récipient dans un autre s'effectue exclusivement grâce à la nature désordonnée des mouvements moléculaires.

Soit un récipient divisé en deux parties égales par une cloison possédant une ouverture. Et supposons que ce récipient ne renferme qu'une molécule. On saisit immédiatement qu'au bout d'un laps de temps suffisamment long cette molécule s'engagera également

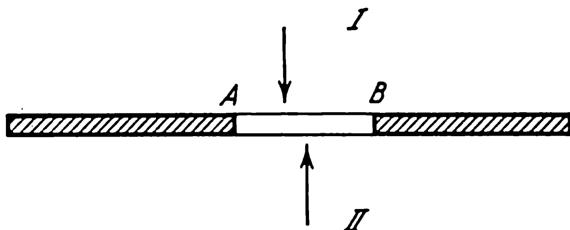


Fig. 63.

souvent dans les deux parties du récipient, et ceci malgré l'absence de forces pouvant déplacer la molécule d'une partie du récipient dans l'autre.

Si le récipient renferme un grand nombre de molécules qui, au début, sont rassemblées dans l'une des parties du récipient, au bout d'un certain temps, grâce à la nature désordonnée du mouvement des molécules, l'une ou l'autre des molécules pénétrera dans l'autre moitié du récipient. Au bout d'un laps de temps suffisamment grand, toutes les molécules en moyenne pénétreront également souvent dans les deux moitiés du récipient. Cela conduira à ce qu'en moyenne dans les deux moitiés du récipient on trouvera à chaque instant donné un nombre identique de molécules, de sorte que la pression en toutes les parties du récipient sera la même. Mais l'égalisation des pressions est obtenue non pas sous l'action des forces, mais du fait de l'agitation désordonnée des molécules.

Il n'est pas difficile de calculer le flux gazeux à travers l'ouverture de la cloison séparant les deux parties du gaz soumises à des pressions différentes au cas où ces pressions satisfont aux conditions du vide. Il est important toutefois que l'ouverture soit petite devant la longueur du libre parcours des molécules.

Supposons qu'une partie du gaz *I* de pression p_1 est séparée de l'autre partie *II* de pression p_2 par une cloison comportant une ouverture de superficie S (fig. 63). Pour fixer les idées, admettons

que $p_1 > p_2$. Déterminons la quantité de gaz traversant cette ouverture par unité de temps.

Le nombre de molécules N traversant en l'unité de temps l'unité de surface de l'ouverture AB est égal à la différence des nombres N_1 et N_2 des molécules passant par cet élément de surface en l'unité de temps venant respectivement des côtés de I et de II. Si la densité des molécules (leur nombre dans l'unité de volume) est n_1 dans I, le nombre de molécules traversant en l'unité de temps l'unité de surface du côté de I sera alors proportionnel au produit $n_1\bar{v}$, où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne de l'agitation thermique des molécules. Un calcul précis fournit pour N_1 l'expression déjà obtenue (voir p. 82):

$$N_1 = \frac{1}{4} n_1 \bar{v}. \tag{52.1}$$

Dans le vide chaque molécule se meut individuellement et son mouvement n'est pas influencé par la présence d'autres molécules. Aussi le mouvement des molécules du côté de II est-il complètement indépendant de leur mouvement dans le sens opposé. Il s'ensuit donc que

$$N_2 = \frac{1}{4} n_2 \bar{v},$$

où n_2 est la densité des molécules dans II. On obtient alors pour la grandeur N

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{4}(n_1 - n_2)\bar{v}. \tag{52.2}$$

On a pour les densités des molécules n_1 et n_2 les expressions connues (4.1):

$$n_1 = p_1/kT \quad \text{et} \quad n_2 = p_2/kT.$$

Portant ces valeurs dans (52.2), il vient:

$$N = \frac{1}{4}\bar{v}\frac{p_1 - p_2}{kT} = \frac{1}{4}\bar{v}\frac{\Delta p}{kT}.$$

Tel est le nombre de molécules traversant par seconde l'unité de surface de l'ouverture.

En 1 s toute la superficie de l'ouverture est traversée par le nombre de molécules égal à:

$$N' = NS = \frac{1}{4}\bar{v}\frac{\Delta p}{kT} S.$$

La masse du gaz traversant l'ouverture en une séconde est égale à

$$M = mN' = \frac{1}{4}\bar{v}\frac{m}{kT} S\Delta p, \tag{52.3}$$

où m est la masse d'une molécule. Etant donné que $m = \mu/N_0$ (où μ est le poids moléculaire du gaz, N_0 le nombre d'Avogadro),

il vient

$$M = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{\mu}{RT} S \Delta p. \tag{52.4}$$

Si la quantité du gaz traversant l'ouverture s'exprime non pas en grammes par seconde, mais en moles par seconde (Q), il vient

$$Q = \frac{M}{\mu} = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{S}{RT} \Delta p.$$

En y portant au lieu de $\bar{v}$ sa valeur $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{\mu}}$, on obtient

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu RT}} S \Delta p. \tag{52.5}$$

Ces équations déterminent justement la quantité de gaz traversant une petite ouverture du diaphragme immergé dans le vide. La quantité du gaz dense traversant la même ouverture sous une différence de pressions identique est beaucoup plus grande.

Le phénomène d'écoulement du gaz à travers une petite ouverture sous l'action de la différence de pressions est appelé *effusion* du gaz. En particulier l'écoulement du gaz à travers une ouverture qu'on vient d'étudier dans des conditions du vide est dénommé *effusion moléculaire*.

§ 53. Diffusion moléculaire du gaz dans un tuyau cylindrique

Pour des pressions ordinaires, l'écoulement des gaz dans des tuyaux (à des vitesses faibles) est décrit par la formule de Poiseuille, d'après laquelle le *volume* gazeux parcourant en l'unité de temps un tuyau de rayon r sous l'effet d'une différence de pressions $p_1 - p_2 = \Delta p$ sur une longueur l du tuyau est:

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l}, \tag{53.1}$$

où η est la viscosité du gaz.

Pour une *masse* de gaz M parcourant le tuyau en l'unité de temps, on obtient la formule

$$M = \bar{\rho} V = \bar{\rho} \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{p_1 - p_2}{l}. \tag{53.2}$$

$\bar{\rho}$ est ici la densité moyenne du gaz dans le tuyau, égale à la demi-somme des densités p_1 et p_2. La densité du gaz $\bar{\rho}$ d'après l'équation de l'état du gaz parfait est

$$\bar{\rho} = \frac{M}{V} = \frac{\bar{p}\mu}{RT},$$

où $\bar{p}$ est la valeur moyenne de la pression, égale à $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$.

Portant dans (53.2) cette valeur de $\bar{\rho}$, il vient :

$$M=\frac{\pi\mu r^4}{16\eta RT}\,\frac{p_1^2-p_2^2}{l}. \qquad (53.3)$$

Telle est la masse du gaz traversant en l'unité de temps le tuyau de rayon r dans un écoulement visqueux (viscosité η) à la température T.

La loi de Poiseuille, exprimée par les formules (53.1), (53.2) et (53.3), n'est applicable qu'à un gaz dense, quand la longueur du libre parcours des molécules est petite devant celie du rayon du tuyau que traverse le gaz. Dans ce cas on peut assimiler l'écoulement du gaz à un écoulement sous l'effet d'une différence de pressions d'un milieu continu, où la structure moléculaire du gaz ne se manifeste pas, et utiliser les méthodes hydrodynamiques. Dans une diffusion moléculaire du gaz, quand la longueur du libre parcours des molécules est supérieure à la section transversale du tuyau, le gaz ne peut être considéré comme un milieu continu. Dans ce cas, au contraire, la structure moléculaire du gaz se manifeste complètement et les formules mentionnées plus haut ne sont plus applicables.

Les calculs, qu'on ne donnera pas ici, montrent que dans une diffusion moléculaire du gaz à travers un tuyau (un tube capillaire) de rayon r la quantité de gaz Q (en moles) parcourant ce tuyau en l'unité de temps est définie par la formule

$$Q=\frac{2}{3}\,\frac{\bar{v}}{RT}\,\frac{r}{l}\,S\Delta p, \qquad (53.4)$$

où $S=\pi r^2$ est l'aire de la section du tuyau, Δp, la différence de pressions sur la longueur du tuyau l. En tenant compte comme avant que $\bar{v}=\sqrt{8RT/\pi\mu}$, il vient :

$$Q=\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{\mu RT}}\,\frac{r^3}{l}\,\Delta p. \qquad (53.5)$$

Cette formule peut être récrite également sous la forme :

$$Q=\frac{8\pi}{3}\,\frac{1}{\sqrt{2\pi\mu RT}}\,\frac{r^3}{l}\,\Delta p. \qquad (53.6)$$

De sorte que la masse gazeuse (en kg/s) est

$$M=\frac{8\pi}{3}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}\,\frac{r^3}{l}\,\Delta p. \qquad (53.7)$$

Cette dernière formule, ainsi que la formule (53.6) sont analogues aux formules (52.4) et (52.5) de l'effusion moléculaire, à la seule différence qu'à la place de l'aire de l'orifice S on y trouve la grandeur $8\pi r^3/3l$ qui a également la dimension de l'aire.

A la différence de la formule de Poiseuille pour l'écoulement visqueux, *la quantité de gaz parcourant un tuyau cylindrique dans des conditions du vide est proportionnelle* non pas à la quatrième, mais *à la troisième puissance du rayon r du tuyau.*

Comme il fallait s'y attendre, dans une diffusion moléculaire à travers le tuyau, sous l'effet d'une différence de pressions donnée, de même que dans le cas de l'effusion moléculaire, la quantité gazeuse (53.4) s'écoulant en l'unité de temps ne dépend que de la vitesse de l'agitation thermique des molécules et des dimensions géométriques du tuyau, mais n'est pas influencée par la viscosité du gaz.

Il s'ensuit de la loi de la diffusion moléculaire un corollaire, à première vue paradoxal, que la masse gazeuse s'écoulant en l'unité de temps ne dépend que de la différence de pressions (pour des dimensions données du tuyau, à une température déterminée et pour un gaz donné) à l'entrée et à la sortie du tuyau et est indépendante des grandeurs des pressions p_1 et p_2 elles-mêmes. Cela signifie, par exemple, que la masse de gaz traversant en une seconde l'ouverture ou l'orifice capillaire de 0,1 mm de diamètre ne dépend pas de ce que les pressions aux extrémités du tuyau (ou des deux côtés de l'ouverture) soient 0,015 et 0,014 mm de mercure ou 0,002 et 0,001 mm de mercure, et ceci nonobstant que la densité moyenne dans le premier cas est 10 fois plus grande que dans le second cas (la longueur du libre parcours des molécules à la pression de 0,015 mm de mercure est d'environ 0,5 cm, c'est-à-dire beaucoup supérieure au diamètre de l'orifice capillaire).

Cela tient au fait qu'à l'accroissement simultané de la pression des deux côtés de l'ouverture (de l'orifice capillaire) il se produit une augmentation du nombre de molécules se déplaçant dans un sens comme dans l'autre. En l'absence de chocs, ces courants opposés de molécules ne produisent aucun effet l'un sur l'autre, tandis que la différence de ces courants par laquelle se détermine justement la quantité de gaz passant par l'ouverture demeure constante et ne dépend pas de la pression. Pour ce qui est des gaz denses, la masse gazeuse passant par l'orifice capillaire, à la différence de pressions donnée, est proportionnelle à la pression moyenne du gaz $(p_1 + p_2)/2$, comme cela ressort de la loi de Poiseuille (53.3).

Les formules (53.3) et (53.7) ont été confirmées par de nombreuses expériences, chacune pour son domaine de pressions. Pour les domaines intermédiaires, on a établi des formules empiriques, approximatives, de l'écoulement du gaz.

On utilise les formules (53.3) et (53.7) pour le calcul des dimensions géométriques (du diamètre et de la longueur) des tuyaux destinés, par exemple, au pompage du gaz des récipients quelconques. Ces formules montrent que la vitesse de pompage dépend fortement du diamètre du tuyau reliant le volume pompé à la pompe. Si le choix du diamètre du tuyau est inadéquat (diamètre trop petit), il

peut arriver que la quantité de gaz que permet d'écouler le tuyau soit inférieure à celle que la pompe est en mesure d'évacuer. Dans ce cas le débit de la pompe ne sera utilisé que partiellement.

§ 54. Diffusion moléculaire d'un mélange gazeux. Séparation des mélanges gazeux

Les singulières propriétés de la diffusion moléculaire des gaz à travers une ouverture ou un orifice capillaire sont utilisées pour la séparation des mélanges gazeux.

On a déjà montré ci-dessus que dans une diffusion moléculaire à travers les tuyaux comme dans l'effusion moléculaire, la quantité de gaz s'écoulant par unité de temps est en raison inverse de la racine carrée du poids moléculaire du gaz:

$$Q \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}.$$

Plus le gaz est léger, plus le flux gazeux est important, les autres conditions restant inchangées. Il en résulte que si on laisse passer à travers un système d'ouvertures ou d'orifices capillaires un *mélange* de gaz se différenciant par leur poids moléculaire, et, par suite, par les vitesses d'agitation thermique des molécules, le courant de molécules du composant plus léger du mélange sera alors plus intense que celui du composant plus lourd. Il en résultera qu'à la sortie des ouvertures ou des orifices capillaires la composition du mélange se modifiera : la concentration du composant léger du mélange deviendra supérieure à celle qu'il avait à l'entrée. Le mélange s'enrichira en composant léger.

Il n'est pas difficile de calculer le degré de séparation du mélange au cours de sa diffusion moléculaire à travers une ouverture ou un orifice capillaire. Comme il a déjà été indiqué au chapitre précédent, le degré d'enrichissement du mélange se caractérise habituellement par le *coefficient d'enrichissement* ε. Rappelons encore une fois comment il se détermine.

Supposons que la concentration du composant léger dans le mélange initial est égale à C_0. La concentration du composant lourd est alors $1 - C_0$ et la concentration relative du composant léger est évidemment

$$\frac{C_0}{1-C_0}.$$

Après l'écoulement du gaz par les ouvertures ou les orifices capillaires la concentration du composant léger s'accroît jusqu'à une certaine valeur C_1 et la concentration du composant lourd devient donc $1 - C_1$, tandis que la concentration relative du compo-

sant léger sera alors:

$$\frac{C_1}{1-C_1}.$$

Il est évident que cette concentration relative est supérieure à la concentration initiale, c'est-à-dire

$$q=\left(\frac{C_1}{1-C_1}:\frac{C_0}{1-C_0}\right)>1. \qquad (54.1)$$

Ce rapport serait égal à l'unité, s'il n'y avait pas d'enrichissement.

On a appelé (voir ch. III) coefficient d'enrichissement ε l'écartement du rapport des concentrations relatives de l'unité. Cela signifie que

$$\frac{C_1}{1-C_1}=\frac{C_0}{1-C_0}(1+\varepsilon). \qquad (54.2)$$

Si les poids moléculaires des deux composants ne diffèrent que de peu l'un de l'autre, comme c'est par exemple le cas des isotopes,

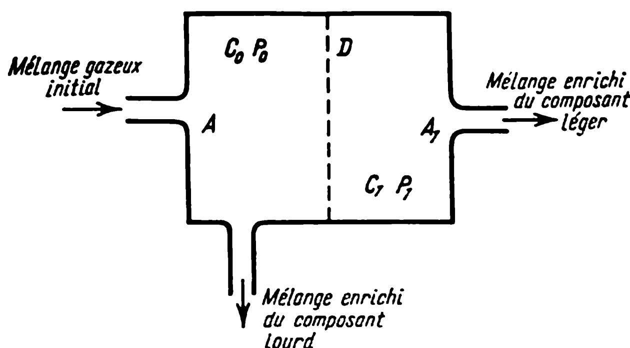


Fig. 64.

le coefficient d'enrichissement est alors infime:

$$\varepsilon \ll 1.$$

Dans ce cas l'équation (54.2) se simplifie et peut s'écrire sous la forme

$$C_1 - C_0 = \varepsilon C_1 (1 - C_1). \qquad (54.3)$$

Calculons la valeur du coefficient d'enrichissement ε.

Examinons deux volumes gazeux séparés par un système d'ouvertures (ou d'orifices capillaires) D (fig. 64).

Supposons qu'au point A le mélange initial est introduit sous une pression p_0 et d'une concentration du composant léger C_0. Une petite partie du mélange passe ensuite à travers un système d'ouvertures D et, après s'être enrichie en composant léger, sort par A_1

sous une pression p_1. La partie restante est évacuée (voir fig. 64). Posons que

$$p_0 > p_1; \quad p_0 - p_1 = \Delta p.$$

Les dimensions des ouvertures sont telles que l'écoulement du gaz à travers ces ouvertures peut être assimilé à une diffusion moléculaire, c'est-à-dire que dans les limites de l'aire des ouvertures les molécules ne s'entrechoquent pas et, par suite, chaque composant du mélange s'y déplace indépendamment l'un de l'autre. Les pressions partielles des composants léger et lourd à l'entrée et à la sortie seront désignées respectivement par $p_{\text{lég}}$, p_{lrd}, $p_{1\text{lég}}$, $p_{1\text{lrd}}$. Cela signifie que

$$p_{\text{lég}} = C_0 p_0, \quad p_{\text{lrd}} = (1 - C_0)\, p_0; \quad p_{1\,\text{lég}} = C_1 p_1, \quad p_{1\,\text{lrd}} = (1 - C_1)\, p_1.$$

En désignant les poids moléculaires des composants léger et lourd respectivement par $\mu_{\text{lég}}$ et μ_{lrd}, on obtient pour le courant du composant léger $Q_{\text{lég}}$ à travers les ouvertures l'expression [d'après (52.5) et (53.5)]

$$Q_{\text{lég}} = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lég}}}} (p_{\text{lég}} - p_{1\,\text{lég}}) = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lég}}}} (C_0 p_0 - C_1 p_1) \tag{54.4}$$

et pour le courant du composant lourd

$$Q_{\text{lrd}} = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lrd}}}} (p_{\text{lrd}} - p_{1\,\text{lrd}}) = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lrd}}}} [(1 - C_0)\, p_0 - (1 - C_1)\, p_1],$$

où pour une ouverture

$$A = \frac{S}{\sqrt{2\pi RT}},$$

et pour un orifice capillaire

$$A = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}} \frac{r^3}{l}.$$

Désignons le quotient p_1/p_0 par K $(K < 1)$ et il vient

$$Q_{\text{lég}} = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lég}}}} p_0 (C_0 - KC_1), \quad Q_{\text{lrd}} = \frac{A}{\sqrt{\mu_{\text{lrd}}}} p_0 [(1 - C_0) - (1 - C_1) K].$$

Il est ensuite évident que $\dfrac{Q_{\text{lég}}}{Q_{\text{lrd}}} = \dfrac{C_1}{1 - C_1}$ et, par suite,

$$\frac{C_1}{1 - C_1} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{lrd}}}{\mu_{\text{lég}}}} \frac{C_0 - KC_1}{1 - C_0 - K(1 - C_1)}. \tag{54.5}$$

Après des transformations fort simples, on obtient la variation qui nous intéresse de la concentration du mélange:

$$C_1 - C_0 = \frac{(\sqrt{\mu_{\text{lrd}}/\mu_{\text{lég}}} - 1)(1 - K)(1 - C_1)\, C_1}{1 + (\sqrt{\mu_{\text{lrd}}/\mu_{\text{lég}}} - 1)(1 - C_1)}. \tag{54.6}$$

On voit d'après cette formule que la variation de la concentration (l'enrichissement) du mélange de gaz dans une effusion moléculaire à travers une ouverture ou un orifice capillaire est d'autant plus grande qu'est grand le rapport $\mu_{\text{lrd}}/\mu_{\text{lég}}$, c'est-à-dire que plus les deux composants du mélange diffèrent l'un de l'autre par leurs masses.

La méthode exposée a acquis une importance particulière en liaison avec le problème de la séparation des isotopes qui, ne différant que par leurs masses, ne se prêtent pas à la séparation par des méthodes chimiques ordinaires. Il s'est avéré plus efficace d'utiliser la différence des vitesses de diffusion moléculaire des atomes des isotopes pour leur séparation que de recourir à d'autres méthodes.

Pour des mélanges d'isotopes, la différence entre les poids moléculaires est en général très faible (exception faite pour les éléments légers tel l'hydrogène et l'hélium), de sorte que le rapport $\mu_{\text{lrd}}/\mu_{\text{lég}}$ est proche de l'unité. Dans ce cas l'équation (54.6) se simplifie fortement. Si l'on note la différence $\mu_{\text{lrd}} - \mu_{\text{lég}}$ par $\Delta\mu$, il vient alors

$$\sqrt{\frac{\mu_{\text{lrd}}}{\mu_{\text{lég}}}} = \sqrt{1 + \frac{\Delta\mu}{\mu}},$$

où $\mu = (\mu_{\text{lég}} + \mu_{\text{lrd}})/2$ est le poids moléculaire moyen du mélange. Etant donné que pour les isotopes la différence relative des poids moléculaires $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ est infime $\left(\frac{\Delta\mu}{\mu} \ll 1\right)$, on peut, en se limitant aux deux premiers termes du binôme de Newton $\left(1 + \frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^{1/2}$, obtenir la relation:

$$\sqrt{\frac{\mu_{\text{lrd}}}{\mu_{\text{lég}}}} = 1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta\mu}{\mu}.$$

Portant cette valeur de $\sqrt{\mu_{\text{lég}}/\mu_{\text{lrd}}}$ dans (54.6), il vient

$$C_1 - C_0 = \frac{\frac{\Delta\mu}{2\mu}(1-K)\,C_1(1-C_1)}{1+\frac{\Delta\mu}{2\mu}(1-C_1)}. \tag{54.7}$$

Dans cette formule on peut négliger devant l'unité le second terme du dénominateur, car $\Delta\mu/2\mu \ll 1$. Il vient alors

$$C_1 - C_0 = \frac{\Delta\mu}{2\mu} C_1 (1 - C_1)(1 - K). \tag{54.8}$$

Maintenant, en utilisant les expressions (54.3) et (54.8), on peut obtenir l'expression du coefficient d'enrichissement:

$$\varepsilon = \frac{C_1 - C_0}{C_1(1 - C_1)} = \frac{\Delta\mu}{2\mu}(1 - K). \tag{54.9}$$

Comme il fallait s'y attendre, le coefficient d'enrichissement est d'autant plus grand que la différence relative des poids moléculaires $\Delta\mu/2\mu$ des composants du mélange isotopique est plus grande, et ce coefficient augmente avec l'accroissement du rapport des pressions $\frac{p_0}{p_1} = \frac{1}{K}$ qui provoque l'effusion. Aussi pour rendre continu le phénomène de séparation il faut une pompe qui maintienne le rapport nécessaire des pressions ou, comme l'on s'exprime, la chute de pressions sous l'action de laquelle le gaz diffuse à travers la cloison.

Durant les dernières décennies la méthode d'effusion moléculaire a permis de séparer un grand nombre de mélanges isotopiques des éléments constituant des gaz ou formant des composés gazeux. C'est ainsi qu'ont été séparés les isotopes du néon (Ne). Pour la séparation du carbone de poids atomique 13 de l'isotope fondamental ^{12}C, on a utilisé le composé gazeux du carbone CH_4 (le méthane).

De la même façon, pour la séparation des isotopes de l'urane des poids atomiques 235 et 238 (^{235}U et ^{238}U), on utilise le composé UF_6 (hexafluorure d'uranium) possédant une importante tension de vapeur.

Comme on l'a déjà indiqué, la différence relative des poids moléculaires ou atomiques $\Delta\mu/\mu$ est, pour la plupart des isotopes, une petite grandeur. La grandeur du coefficient d'enrichissement ε est donc également petite, et de ce fait l'effusion n'entraîne qu'une variation insignifiante de la concentration de l'isotope considéré. Aussi pour un sensible enrichissement du mélange de l'un des isotopes le phénomène de la diffusion moléculaire doit-il être répété plusieurs fois. Cette répétition successive du processus d'enrichissement, réalisée de façon continue, complique sensiblement l'utilisation pratique de la méthode, malgré la simplicité du principe même d'enrichissement. Cependant c'est cette méthode qui a reçu une importante application dans l'industrie.

La méthode décrite d'enrichissement est souvent appelée de façon erronée méthode de diffusion, tandis qu'en réalité elle doit être dénommée méthode *d'effusion*. La diffusion, comme on le sait, se réalise aux dépens de la différence de concentrations des composants sous condition que la pression du gaz est partout uniforme.

§ 55. Diffusion des gaz dans le vide

Comme il est connu, la diffusion dans les gaz est le fait des agitations thermiques des molécules et si seule la vitesse de ces mouvements intervenait dans ce cas, elle se réaliserait de façon presque instantanée. Et c'est seulement par suite de fréquentes collisions des molécules entre elles que la diffusion s'opère très lentement.

Dans le vide, où les molécules ne s'entrechoquent pas, la diffusion des gaz, la pénétration d'un gaz dans l'autre, devient effectivement une fonction de la vitesse des agitations thermiques des molécules, et ce n'est déjà plus un phénomène lent. Les molécules, non gênées dans leurs mouvements par des collisions, pénètrent librement en tout point du récipient, la diffusion se réalisant très rapidement.

Outre les vitesses des mouvements moléculaires, la diffusion est soumise à l'influence de la forme et des dimensions du récipient au sein duquel elle a lieu. Si la diffusion s'effectue dans un vase cylindrique, le coefficient de diffusion (plus précisément, le coefficient d'autodiffusion) se définit par la formule suivante:

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}d,$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne et d le diamètre du tuyau.

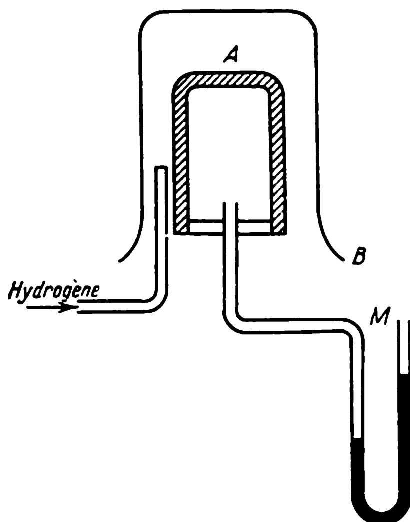


Fig. 65.

Cette formule se distingue de l'expression du coefficient de diffusion d'un gaz dense par le fait qu'au lieu de la longueur du libre parcours on y voit figurer le diamètre du tuyau. D'ailleurs dans les conditions du vide, la distance entre les parois du récipient peut être considérée justement comme la longueur du libre parcours, car ce sont les parois que les particules percutent.

Diffusion en régime non stationnaire. L'expérience suivante permet d'illustrer le phénomène de diffusion dans le vide. Quoique dans cette expérience les gaz diffusants soient à la pression atmosphérique, les conditions du vide sont assurées par les gaz qui diffusent à travers une substance poreuse, dans laquelle les dimensions des pores sont inférieures à la longueur du libre parcours à la pression atmosphérique. Le récipient A (fig. 65) en matière poreuse (par exemple, en porcelaine non cuite) est relié à un manomètre M. Le récipient est placé dans un verre rempli d'hydrogène (le verre B est renversé pour empêcher l'hydrogène de s'évaporer). La pression dans le récipient A, qui était jusqu'alors rempli d'air atmosphérique, commence aussitôt à monter. Ceci est décelé par la différence de niveaux du liquide dans les deux branches du manomètre M. Après que la pression dans le récipient A atteint un certain maximum, elle

commence à baisser et en fin de compte revient à sa valeur initiale. Si maintenant on enlève le verre avec de l'hydrogène, la pression dans le récipient A baisse au-dessous de la pression atmosphérique, atteint une valeur minimale, puis, au bout d'un certain temps, reprend sa valeur initiale. Tout cela s'explique facilement par la différence de vitesses des agitations thermiques des molécules de l'hydrogène et de l'air.

En effet, au début, quand à l'intérieur du récipient A se trouvait de l'air pur et à l'extérieur (dans le verre B) de l'hydrogène, les molécules de ce dernier pénétraient dans A avec des vitesses supérieures à celles des molécules de l'air diffusant de A dans B. C'est la raison pour laquelle la pression dans le récipient A augmentait. Sous l'effet de la différence de pressions créée le mélange commence à s'écouler à l'extérieur et la pression s'égalise.

Une fois le verre avec de l'hydrogène enlevé, le récipient A redevient entouré de l'air atmosphérique, tandis qu'en son sein se trouve le mélange d'air et d'hydrogène. Les molécules d'hydrogène, étant plus légères, diffusent de nouveau, mais cette fois vers l'extérieur, à travers les parois poreuses du récipient A et, comme la diffusion opposée de l'air dans A s'effectue plus lentement, la pression à l'intérieur du récipient chute.

L'expérience décrite constitue un exemple de *diffusion de régime non stationnaire*, vu que la concentration du gaz diffusant varie constamment. Elle fournit toutefois une illustration parlante du mécanisme de la diffusion.

§ 56. Différence de pressions entre les parties gazeuses différemment réchauffées (transpiration thermique)

L'absence de collisions entre les molécules au sein d'un gaz raréfié engendre des conditions singulières d'équilibre entre les différentes parties gazeuses renfermées dans un volume.

Soient deux parties A et B d'un récipient rempli de gaz dont les températures sont respectivement T_A et T_B et qui communiquent par une ouverture S (fig. 66). A quelles conditions s'établira-t-il un équilibre entre les parties A et B, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de mouvement du gaz? Il est évident que l'équilibre s'établira au cas où durant un même temps, disons une seconde, le nombre de molécules passant de A vers B sera égal à celui passant dans le sens contraire.

Le nombre de particules passant par seconde à travers l'ouverture S est proportionnel au produit du nombre de particules dans l'unité de volume par leur vitesse thermique. La condition d'équilibre peut

donc s'écrire sous la forme :

$$n_A \bar{v}_A = n_B \bar{v}_B, \tag{56.1}$$

où n_A, $\bar{v}_A$, n_B, $\bar{v}_B$ sont les densités et les vitesses thermiques moyennes des molécules du gaz en A et en B. Tenant compte de ce que

$$n_A = p_A/kT_A; \quad n_B = p_B/kT_B,$$

on obtient la condition d'équilibre :

$$\frac{p_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{p_B}{\sqrt{T_B}}, \tag{56.2}$$

autrement dit, les pressions dans les deux parties gazeuses sont donc proportionnelles à la racine carrée des températures de ces parties. Pour les gaz denses, la condition d'équilibre s'exprime, comme on le sait, par l'égalité des pressions dans toutes les parties du gaz :

$$p_A = p_B.$$

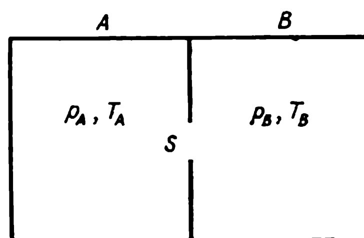


Fig. 66.

Cette différence dans les conditions d'équilibre paraît, à première vue, bizarre, car l'égalité (56.1) ne renferme rien qui puisse être attribué exclusivement à un gaz raréfié ; elle se vérifie également pour un gaz dense. Mais à des pressions ordinaires les collisions des molécules engendrent le mouvement du gaz dans son ensemble, qui conduit à l'égalisation des pressions. Dans un gaz raréfié, par contre, les molécules se déplacent indépendamment l'une de l'autre et la différence de températures ne peut se traduire par le mouvement du gaz tout entier.

C'est précisément pourquoi dans le gaz raréfié la loi de Pascal est aussi violée. Cette loi correspond au cas où le gaz se conduit comme un liquide banal, c'est-à-dire comme un milieu continu. Mais à des faibles pressions la structure moléculaire du gaz se manifeste pleinement et le gaz ne peut plus être considéré comme un milieu continu.

L'expérience confirme en effet la formule (56.2).

Les expériences sur l'observation de la différence de pressions entre deux parties inégalement réchauffées d'un récipient rempli de gaz et communiquant par de petits orifices (de dimensions petites devant celle de la longueur du libre parcours des molécules) ont été réalisées pour la première fois par O.Reynolds (1879) qui appela ce phénomène *transpiration thermique*. Le schéma de principe de cette expérience est donné à la figure 67.

Une plaque S en matière poreuse (au lieu de l'ouverture) est fixée entre deux anneaux en ébonite recouverts de deux disques

métalliques D_1 et D_2. Le gaz étudié (l'air) occupe le volume compris entre ces disques et la cloison poreuse. Le disque D_2 est refroidi par de l'eau courante, tandis que le disque D_1 est réchauffé par de la vapeur chaude, comme c'est montré sur la figure 67. Il est ainsi créé une différence de températures entre les volumes gazeux situés de part et d'autre de la plaque poreuse. Au moyen des manomètres réunis par les tuyaux L_1 et L_2 aux deux parties du récipient, on mesure les pressions p_1 et p_2.

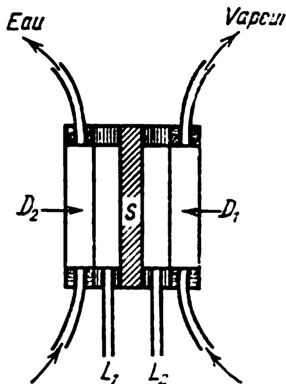


Fig. 67.

Les mesures ont montré que pour des pressions suffisamment petites l'équation (56.2) est remplie de façon satisfaisante. Pour des grandes pressions, la différence de pressions entre les deux volumes disparaissait.

Le phénomène de la transpiration thermique qu'on vient de décrire revêt une grande importance pour des mesures de la pression sous vide au cas où le manomètre, se trouvant évidemment à la température ambiante, est réuni au volume étudié par une fine canalisation (tuyau), le volume même se trouvant à une température différente de l'ambiante. C'est ainsi, par exemple, dans les parties des appareils se trouvant à la température de l'azote liquide (77 K) la pression ne sera égale qu'à 0,55 de celle indiquée par le manomètre se trouvant à la température du milieu ambiant. De même, la pression dans un récipient réchauffé à 2000 degrés dans un four sera presque trois fois supérieure à celle indiquée par le manomètre réuni à ce récipient.

§ 57. Eléments de la technique du vide

L'obtention des basses pressions (du vide poussé) dans le volume d'un certain récipient exige des techniques particulières, de même que des installations spéciales. Ces derniers temps, de nombreux phénomènes physiques et techniques se déroulant dans les conditions d'un vide très poussé ont acquis une énorme importance. Des appareils ont été mis au point dans le but d'obtenir et de maintenir de tels vides, ainsi que des instruments permettant de mesurer d'infimes pressions de gaz.

A l'aide des installations de vide modernes on a réussi à atteindre des pressions d'environ 10^{-13} mm de mercure. A cette pression la densité des molécules (nombre de molécules par unité de volume)

est à peu près de:

$$n \approx \frac{3 \cdot 10^{19}}{760} \cdot 10^{-13} \approx 4000 \text{ cm}^{-3}.$$

Il est vrai qu'un tel vide poussé ne peut être obtenu que dans un récipient tout en verre de petit volume, de la surface des parois duquel sont évacués par un chauffage prolongé les gaz absorbés. Cependant on arrive également à produire un vide correspondant à une pression de 10^{-10} à 10^{-11} mm de mercure dans des appareils métalliques de grands volumes absorbant le gaz davantage que le verre.

On peut, en principe, obtenir un vide encore plus poussé par une voie assez simple en abaissant la température du récipient, où ce vide doit être obtenu, jusqu'à des centièmes du degré environ (de l'échelle de Kelvin). A cette température la tension de vapeur de toute substance est infiniment petite. Même la tension de vapeur de l'hélium, qui ne durcit pour aucune température, est à cette température inférieure à 10^{-30} mm de mercure. On peut même dire que dans ces conditions un vide absolu est créé dans le récipient. Toutefois ce procédé d'obtention du vide poussé ne présente pas d'application pratique, vu la complexité et le coût d'obtention des températures aussi basses.

On décrira plus loin les procédés utilisés aujourd'hui dans la pratique scientifique et technique pour l'obtention du vide très poussé, ainsi que les modes de mesures des pressions infimes.

Pompes. Toute installation servant au pompage du gaz d'un volume quelconque, autrement dit destinée à évacuer les molécules gazeuses est appelée pompe.

On appelle vide poussé une pression inférieure à 10^{-5} mm de mercure. C'est évidemment une limite conventionnelle.

Une pompe à vide doit évacuer le gaz d'un récipient et l'expulser à l'extérieur par la soupape d'échappement en surmontant la pression extérieure appelée pour cette raison *contre-pression*. Plus le vide à obtenir est poussé (c'est-à-dire plus la pression est basse), plus la contre-pression sur la soupape d'échappement doit être faible.

Il n'existe pas de pompes capables de créer un vide de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure (ou moins) et d'expulser le gaz vidé dans l'atmosphère, c'est-à-dire à une contre-pression de 760 mm de mercure. Aussi, pour produire une contre-pression suffisamment basse, utilise-t-on des pompes à vide préliminaires ou des *pompes à vide primaires* ou préparatoires, comme on les appelle habituellement. On les réunit en série avec la pompe produisant le vide poussé exigé.

La pompe à vide primaire travaille directement contre la pression atmosphérique.

Pompes à vide primaires. Parmi les pompes à vide primaires les plus utilisées sont les pompes rotatives à huile de construction di-

verse. L'organisation et le mode d'action d'une telle pompe sont représentés schématiquement à la figure 68.

Un cylindre en acier *R* (le rotor) graissé par de l'huile est entraîné dans un mouvement de rotation dans une enveloppe cylindrique *E* munie de deux tubulures d'aspiration et de refoulement. Les centres du rotor et de l'enveloppe ne coïncident pas; le rotor tourne de manière à rester tout le temps tangent en sa partie supérieure à la génératrice de l'enveloppe. Dans le plan diamétral du rotor sont placées deux palettes plates *A* et *B* qu'un ressort écarte. Ce ressort maintient les palettes appuyées contre la paroi interne de l'enveloppe, divisant ainsi son volume en deux ou trois parties, suivant la position du rotor en rotation. Quand les palettes se trouvent dans la

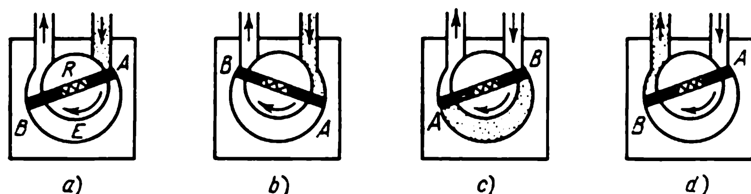


Fig. 68.

position montrée à la figure 68,*b*, une partie du gaz pompé est introduite par la tubulure d'aspiration. Ensuite (dans la position montrée à la figure 68,*c*) cette partie du gaz est séparée de la tubulure supérieure par suite de la rotation du rotor, le mouvement de rotation continuant, elle se trouve comprimée par la palette *B* et expulsée à l'extérieur par la tubulure de refoulement (voir fig. 68,*d*). Puis une nouvelle portion du gaz pompé est aspirée dans l'enveloppe, etc. Il est facile de constater qu'en un tour du rotor l'air est évacué par les palettes de l'espace en forme de faucille deux fois. Cette pompe permet d'atteindre à la sortie une pression de près de 0,05 mm de mercure.

Une autre construction de la pompe à vide primaire est montrée sur la figure 69. Le rotor en forme d'excentrique *R* est entraîné dans la rotation autour de l'axe passant par le centre *O* de l'enveloppe *E* et non pas par le centre du rotor. Il est placé à l'intérieur d'une gaine *r* munie d'une palette plate et creuse *P* possédant une ouverture *S* dans sa partie large. La gaine fait office du piston évacuant l'air par la tubulure de refoulement. La palette *P* passe par l'articulation *C* qui lui permet de s'incliner dans les deux sens de la verticale. Pendant la rotation du rotor, la gaine *r* s'appuie constamment contre la génératrice de l'enveloppe, divisant ainsi avec la palette *P* l'espace de l'enveloppe en deux ou trois parties.

Sur la figure 69,*a* on a montré la pompe dans la position où le gaz est aspiré du volume vidé par la tubulure d'aspiration *I*, sur la figure 69,*b* elle est en position où le gaz est évacué par la tubulure d'échappement *II*. Pendant le fonctionnement de la pompe cette dernière est refroidie par de l'eau courante circulant dans l'espace *W* entourant l'enveloppe.

Pompes à vide poussé. A la différence des pompes à vide primaires mécaniques décrites ci-dessus, les pompes à vide poussé contemporaines sont démunies de parties mécaniques entraînées dans le mouvement. Leur action est basée sur le principe consistant à

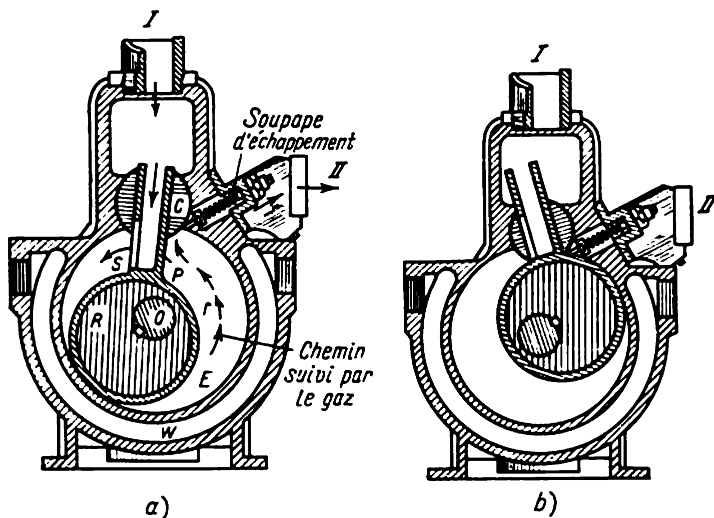


Fig. 69.

évacuer les molécules du gaz vidé par des jets de vapeurs d'un liquide quelconque, généralement du mercure ou de l'huile. Aussi ces pompes sont-elles appelées *pompes à jet de vapeur*. Elles sont souvent dénommées *pompes à diffusion*, car leur action est liée à la diffusion des particules du gaz vidé dans le jet de vapeur.

Les pompes à vide poussé de ce type ne peuvent fonctionner qu'à une contre-pression suffisamment basse, assurée par la pompe à vide préparatoire. La pompe à diffusion est donc reliée en série avec la pompe à vide primaire.

Le schéma de principe de la pompe à diffusion à vapeur d'huile, actuellement la plus répandue, est donné à la figure 70. Au fond d'un réservoir *C*, généralement en métal, est contenu un liquide *L* qui s'évapore. L'évaporation de ce liquide est assurée par une résistance électrique *R*. Le récipient à vider est relié à l'extrémité

supérieure de la pompe A, tandis que sa tubulure d'échappement B est jointe à la canalisation de la pompe à vide préparatoire. Une fois la pression exigée dans la pompe et dans le récipient à vider est atteinte par la pompe à vide primaire, on met en marche le réchauffeur et le liquide commence à s'évaporer intensivement. La vapeur monte par le tube T placé au-dessus du liquide et est rejetée à grande vitesse par la tuyère S par laquelle se termine le tube T, puis elle se condense sur les parois et s'écoule vers le fond du réservoir; les parois du réservoir sont entourées d'une « chemise » Ch à l'intérieure de laquelle circule de l'eau. Le réchauffeur et le condenseur de la pompe assurent ainsi la circulation continue de la vapeur.

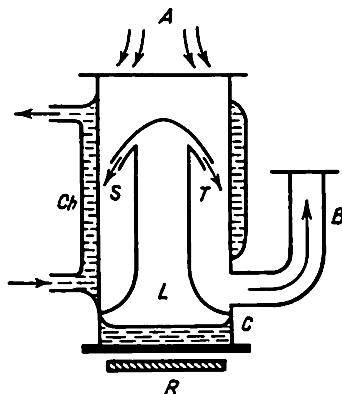


Fig. 70.

Les molécules du gaz vidé arrivant de A sont entraînées par le jet de vapeur émanant de la tuyère et transportées dans la partie inférieure de la pompe où elles passent dans la tubulure B et sont évacuées par la pompe à vide primaire dans l'atmosphère.

Le rôle essentiel du jet de vapeur est de transmettre une partie de son impulsion (quantité de mouvement) aux molécules du gaz vidé et de les diriger vers le bas, où se trouve la tubulure d'échappement. La pression du gaz à la sortie de la pompe à vide poussé est évidemment égale à la pression créée par la pompe à vide préparatoire, c'est-à-dire elle est à peu près de 10^{-2} mm de mercure.

La pression limite à laquelle peut être pompé le récipient à vider relié à A se définit essentiellement par la tension de vapeur du liquide moteur à la température de l'eau de refroidissement au-dessus de la tuyère. Aussi pour le liquide moteur des pompes à vide poussé choisit-on des huiles dont la tension de vapeur est très basse à la température ambiante.

Examinons en plus de détail le mécanisme de fonctionnement de la pompe à jet de vapeur.

Sur la figure 71 on a montré, à l'échelle grossie, une partie de la tuyère S et de la paroi refroidie du corps de la pompe qui y adhère.

Avant la mise en action de la pompe, la pression dans le récipient à vider est suffisamment basse pour que la longueur du libre parcours des molécules soit comparable aux dimensions de la tubulure d'admission A (voir fig. 70) reliant la pompe avec le volume à vider. Cela se traduit pratiquement par l'absence de chocs entre les molécules. En tout cas, les collisions des molécules avec les parois sont plus fréquentes qu'entre ces dernières. Dans ces conditions la seule rai-

son de la pénétration d'une molécule quelconque dans la pompe, par exemple de la molécule a (fig. 71), est la coïncidence fortuite de la direction de la vitesse de cette molécule avec la direction du haut en bas, c'est-à-dire de la région A vers le jet de vapeur B. En d'autres termes, le gaz vidé diffuse à partir du récipient à vider vers le jet de vapeur (c'est justement pour cette raison que les pompes de ce type sont appelées pompes à diffusion). Si du fait de la collision de la molécule a avec la molécule de vapeur du jet celle-ci pénètre dans le jet, elle ne pourra pratiquement pas en revenir, car la pression de vapeur dans le jet est suffisamment grande; elle atteint une valeur allant jusqu'à 10 mm de mercure. A une telle pression, on peut ne pas tenir compte de la rétrodiffusion des molécules gazeuses. Cela signifie que les molécules de gaz sont entraînées par le jet.

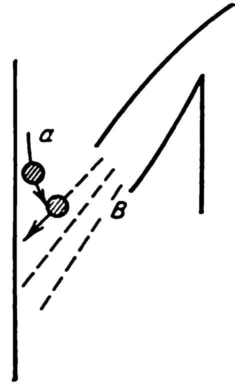


Fig. 71.

Il se peut évidemment que quelques molécules gazeuses, en percutant les molécules de la vapeur, atteignent une vitesse de direction les éloignant du jet. Mais cela ne veut pas dire qu'elles ne seront pas extraites, car par suite d'une des collisions ultérieures elles finiront par acquérir la direction voulue du mouvement.

Le fait que certaines molécules acquièrent, en heurtant les molécules de la vapeur, une vitesse dirigée en sens inverse de la tubulure d'admission ne se traduit que par un certain ralentissement de la vitesse d'évacuation du gaz. Le fonctionnement de la pompe est régi non pas par ces événements relativement rares mais par le fait que les molécules ayant diffusé dans le jet ne peuvent pratiquement en revenir. Or comme la vitesse de diffusion dans le vide est, comme on le sait, très grande, les pompes à jet de vapeur possèdent une vitesse de pompage assez importante.

Les molécules ayant pénétré dans le jet de vapeur sont ou bien directement expulsées vers la pompe à vide préparatoire ou bien projetées contre la paroi où se produit la condensation de la vapeur. Cette condensation libère le gaz entraîné par le jet, qui est aussi évacué par la pompe à vide primaire.

Habituellement les pompes à jet de vapeur sont munies de plusieurs tuyères (en général, deux ou trois) fonctionnant en série (pompes à plusieurs étages).

Les pompes à diffusion modernes permettent un pompage jusqu'à la pression de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} mm de mercure et dans certaines conditions il s'avère possible d'atteindre des pressions plus basses. Mais des vides si poussés ne peuvent être produits qu'au cas de l'hermétisation complète de tout le système à vide. Il faut égale-

ment que les surfaces du récipient à vider et d'autres parties du système à vide ne dégagent pas de gaz. Ces conditions sont difficilement réalisables en pratique, surtout la seconde. Habituellement il se dégage de la surface de presque tous les corps une quantité plus ou moins grande de gaz, soit absorbés par la surface (adsorbés) soit dissous en leur sein. Dans les conditions de vide poussé, un dégagement, même très faible, de gaz se traduit aussitôt par une variation sensible de la pression, même dans un volume très grand.

Sorption du gaz (getters). Une série de substances possèdent la propriété d'absorber, c'est-à-dire de se combiner à des quantités importantes de gaz. Un exemple type de ces substances est le charbon dont la propriété absorbante des gaz lourds est depuis longtemps utilisée dans les masques à gaz. La faculté du charbon d'absorber des gaz est essentiellement due à sa surface très étendue, vu sa structure poreuse. Pour créer une grande surface, le charbon est soumis à un traitement spécial (il est activé). Sa faculté d'absorption est particulièrement grande aux basses températures. On se sert de cette propriété pour l'élimination des gaz ainsi que pour le maintien du vide poussé déjà atteint.

Certaines substances possèdent la propriété d'absorber des gaz bien déterminés, en réagissant chimiquement avec ces derniers, pour former des composés solides. De telles propriétés bénéficie, par exemple, le titan (Ti) qui peut absorber une grande quantité d'hydrogène. Cette faculté du titan est utilisée dans nombre d'installations où un pompage poussé de l'hydrogène est exigé. Ces substances fixateurs de gaz sont quelquefois appelées *getters*.

§ 58. Mesure des basses pressions

Pour la mesure des basses pressions, on a mis au point une série de méthodes. On décrira ici quelques-unes de ces méthodes.

Il faut remarquer qu'il n'existe pas d'appareils capables de mesurer les pressions dans tout l'intervalle englobant la notion de vide, comme il n'existe pas également d'appareils susceptibles de mesurer toute haute pression. On décrira ici les principaux appareils (les manomètres) employés dans la technique du vide poussé. Commençons par les pressions les plus basses.

Manomètre à ionisation. Sa construction diffère peu d'une triode ordinaire. Le principe de fonctionnement réside dans l'ionisation, c'est-à-dire dans la transformation en des ions chargés positivement, de la partie des molécules ou des atomes dont il s'agit de mesurer la pression. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, il s'établit un courant ionique, dont l'intensité est mesurée à l'aide d'un appareil approprié (galvanomètre).

Si la puissance de l'agent ionisant est constante, l'intensité du courant ionique i est alors proportionnelle à la densité des ions

(nombre d'ions par unité de volûme); cette dernière, comme on le sait, est proportionnelle à la pression du gaz p. Aussi peut-on écrire

$$i = \gamma p.$$

Une fois déterminé par une expérience spéciale le coefficient de proportionnalité γ, on est en mesure de déterminer la pression du gaz d'après l'intensité du courant mesuré i.

Dans les manomètres à ionisation le gaz est ionisé par le choc des électrons avec les molécules (atomes) du gaz. Cette ionisation est réalisée dans la triode reliée au volume à vider dont on se propose de mesurer la pression. Le schéma du circuit de connexion du manomètre à ionisation est donné à la figure 72.

Les électrons qui ionisent le gaz remplissant la lampe (sa pression est évidemment celle qu'on doit mesurer) sont émis par un fil

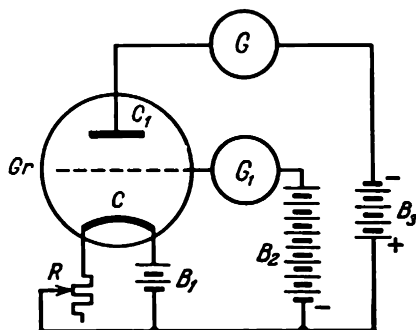


Fig. 72.

à incandescence servant de cathode. Le courant d'échauffement est assuré par une batterie B_1 et un rhéostat R.

Les électrons émanant de la cathode C sont accélérés par un champ électrique entre la cathode et la grille Gr dont le potentiel, comme on le voit sur la figure 72, est maintenu positif par rapport à la cathode à l'aide d'une source de force électromotrice B_2.

Les électrons ayant traversé la grille ionisent le gaz dans l'espace entre la grille et le collecteur C_1 dont le potentiel est maintenu négatif par rapport à la grille au moyen de la source B_3. Les ions positifs produits par ionisation du gaz se dirigent donc vers le collecteur en créant un courant ionique. Quant aux électrons, ils reviennent vers la grille. L'intensité du courant ionique i est mesurée par le galvanomètre G.

Pour que l'intensité du courant ionique soit proportionnelle à la pression du gaz, il faut que l'intensité du courant électronique (c'est-à-dire la puissance de l'agent ionisant) demeure constante.

La constance de l'intensité du courant des électrons est contrôlée par le galvanomètre G_1.

Le manomètre à ionisation doit être gradué, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de déterminer le coefficient de proportionnalité γ reliant l'intensité du courant ionique à la pression du gaz. A cet effet, il faut mesurer l'intensité du courant ionique à des pressions connues repérées au moyen d'un autre manomètre (par exemple, de la jauge de Mac Leod).

L'inconvénient du manomètre à ionisation est sa dépendance de la constitution du gaz (le coefficient γ varie avec les gaz). Le manomètre à ionisation permet de mesurer les pressions allant de 10^{-3} à 10^{-12} mm de mercure.

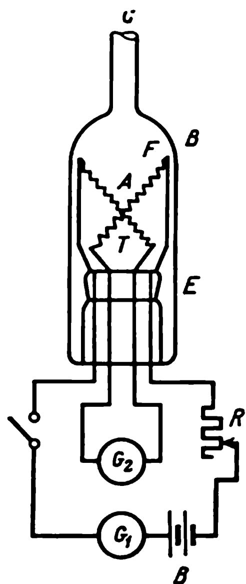


Fig. 73.

Manomètre thermique. Pour la mesure des pressions dans la gamme allant de 0,1 à 10^{-3} mm de mercure, on utilise habituellement un manomètre dont l'action se base sur la dépendance de la conductibilité calorifique du gaz de la pression.

Pour des pressions très basses (sous un vide poussé), le coefficient de conductibilité calorifique du gaz est, comme on l'a vu, proportionnel à la pression. Dans le domaine des pressions variant entre 0,1-0,001 mm de mercure le coefficient de conductibilité calorifique varie de façon sensible avec la variation de la pression, mais non pas de façon rigoureusement proportionnelle à cette dernière. C'est cette circonstance qui est utilisée dans les manomètres du type décrit. Un manomètre courant de ce type est le manomètre thermique dont le schéma est donné à la figure 73. Dans une enceinte en verre (quelquefois métallique) E reliée par un tube C au volume à vider est monté un thermocouple T. Sa soudure A est réchauffée par un courant électrique parcourant le fil métallique F (réchauffeur) relié à la source B. Le réchauffeur est directement mis en contact avec la soudure du thermocouple. L'intensité de courant dans le réchauffeur est maintenue constante au moyen d'un rhéostat R et contrôlée par un instrument de mesure G_1. L'échauffement de la soudure du thermocouple engendre à ses extrémités une force électromotrice thermoélectrique mesurée par le galvanomètre G_2.

La valeur de la force électromotrice thermo-électrique est directement fonction de la pression du gaz. En effet, pour une intensité de courant donnée du réchauffeur la température de la soudure qui détermine la valeur de la force électromotrice thermo-électrique

cherchée sera d'autant plus élevée que la perte de chaleur de la soudure vers l'extérieur est faible ; la température de la soudure devient constante, c'est-à-dire qu'il s'établit un équilibre entre la puissance fournie par le réchauffeur et la puissance perdue par le gaz vers l'extérieur. La chaleur abandonnée à l'extérieur est, comme on le sait, d'autant plus grande que la conductibilité calorifique du gaz est importante, c'est-à-dire que plus la pression est grande. Il s'ensuit que la valeur de la force électromotrice thermo-électrique mesurée par l'appareil est d'autant plus grande que la pression du gaz est basse.

Le manomètre thermique (plus précisément, le tube manométrique) est muni d'une courbe d'étalonnage donnant la dépendance de la force électromotrice thermo-électrique mesurée de la pression du gaz. Quelquefois l'appareil de mesure porte, en plus de l'échelle des forces électromotrices thermo-électriques, l'échelle des pressions (cette échelle n'est pas uniforme).

Sur les figures 72 et 73 sont donnés les schémas du circuit de connexion des manomètres à ionisation et thermique. Les sources de courant sont figurées sur ces schémas par des batteries d'éléments galvaniques. En pratique, les manomètres modernes sont alimentés par le réseau de courant alternatif et, au lieu des batteries, on utilise des redresseurs ou des transformateurs qui sont montés avec les autres pièces dans une même boîte.

Jauge de Mac Leod. C'est l'un des premiers appareils utilisés pour la mesure des basses pressions, qui a reçu de larges applications et qui est même souvent employé aujourd'hui pour des mesures. Le principe de fonctionnement de l'appareil est simple et peut se résumer ainsi.

Le manomètre à mercure en U ordinaire ne convient pas pour des mesures de pressions trop basses, vu la difficulté d'enregistrement de petites différences de niveaux du liquide dans les branches du manomètre. Aussi pour la mesure d'une basse pression de gaz choisit-on un volume déterminé et préalablement connu du gaz en le soumettant à une pression telle qu'il s'avère possible de mesurer la pression de gaz d'après la différence de niveaux du manomètre à mercure. Il va de soi que le degré de compression du volume isolé doit être connu. C'est ce principe qui est mis en œuvre dans la jauge de Mac Leod dont le schéma est donné à la figure 74.

Une ampoule en verre A de volume connu surmontée d'un tube capillaire C_2 communique par le tube a avec le vide à mesurer. Parallèlement au tube capillaire C_2 est soudé le tube capillaire C_1 de même diamètre que le premier. De cette façon le tube capillaire C_1 communique toujours avec le vide à mesurer, tandis que le tube capillaire C_2 est en liaison permanente avec l'ampoule A. Cette dernière est reliée par un purgeur b et un tube en caoutchouc à un réservoir ouvert R rempli de mercure.

Avant la mesure, on élève le réservoir R à une hauteur à laquelle le mercure contenu dans la branche gauche ne monte pas plus haut que le point S. Dans ce cas la différence de niveaux dans le réservoir R et dans la branche gauche est égale à environ 760 mm. L'ampoule A en ce moment est en communication avec le vide à mesurer. Pour y mesurer la pression, le réservoir à mercure R est élevé de sorte que la communication de l'ampoule A avec le vide à mesurer est

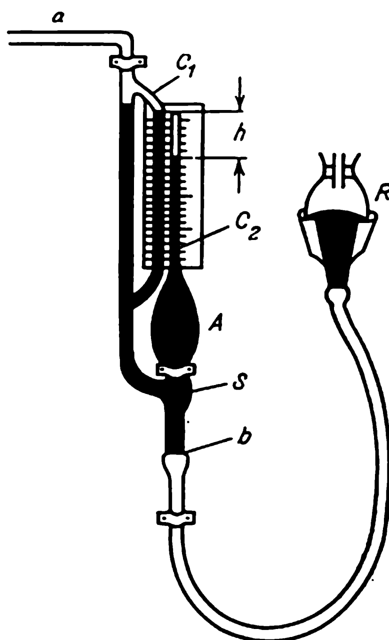


Fig. 74.

coupée. Si l'on continue d'élever le réservoir à mercure, le gaz dans l'ampoule A est comprimé et chassé dans le tube capillaire C_2. On élève le mercure jusqu'à ce que son niveau dans le tube capillaire C_1 s'égalise avec l'extrémité supérieure du tube capillaire C_2; on mesure ensuite la différence de niveaux h dans les tubes capillaires C_2 (au-dessus de ce niveau se trouve la portion comprimée du gaz) et C_1 (ce tube capillaire communique avec le vide à mesurer). C'est dans cette position qu'est évaluée la différence de niveaux dans les tubes capillaires. Elle est évidemment égale à la pression du gaz comprimé.

Appliquant la loi de Boyle-Mariotte, il n'est pas difficile de déterminer la pression mesurée p (en mm de mercure), c'est-à-dire la pression initiale dans l'ampoule A avant la compression du gaz

qu'elle contient. En effet, si le volume de l'ampoule A est V, on a

$$pV = hV_1,$$

où V_1 est le volume du gaz comprimé dans le tube capillaire C_2;

$$V_1 = \pi r^2 h;$$

r est ici le rayon du tube capillaire. Il s'ensuit que

$$p = \frac{hV_1}{V} = \frac{\pi r^2 h^2}{V}.$$

Le rayon du tube capillaire r et le volume V sont donnés d'avance et le rapport $\pi r^2/V$ est donc une constante définie par la construction de l'appareil. La mesure de la pression se réduit donc à la mesure de la différence de niveaux h dans les tubes capillaires. Ce simple procédé permet de mesurer les pressions variant de 0,1 à 10^{-6} mm de mercure.

Les inconvénients de la jauge de Mac Leod sont les suivants:

1. Elle ne mesure pas les pressions des vapeurs saturées qui peuvent se trouver dans le système à vide; une fois comprimées, ces vapeurs se condensent et ne varient pas de pression.
2. Les vapeurs de mercure remplissant la jauge sont dangereuses pour la santé.
3. Elle ne permet pas un contrôle permanent de la pression.
4. Elle ne permet pas de mesurer la pression inférieure à 10^{-6} mm de mercure.

§ 59. Installation à vide

On a représenté à la figure 75 une installation type d'un système à vide permettant de produire un vide très poussé.

Une pompe à vide primaire P_{pr} est en communication avec une pompe à vide poussé P_p par l'entremise d'un tube en caoutchouc et d'un robinet h_1. Quelquefois on place entre ces pompes un réservoir à vide primaire de grand volume. La présence d'un tel réservoir permet au système de fonctionner sans la pompe à vide primaire: le gaz pompé par l'installation est évacué du domaine se trouvant sous un vide poussé non pas dans l'atmosphère mais dans ce réservoir. La tubulure C_1 sert à la connexion avec le manomètre des basses pressions (manomètre tronqué à mercure ou manomètre thermique). La pompe à vide poussé est munie d'un piège refroidi par de l'air liquide, destiné à congeler les vapeurs du liquide moteur, qui pourraient pénétrer dans la région du vide poussé. Ce piège est par-

ticulièrement nécessaire au cas où le liquide moteur de la pompe P_p est le mercure. Le tube b muni du robinet h_2 est relié au volume V_p où un vide poussé doit être produit. La tubulure C_2 de ce tube est raccordée au manomètre de basse pression, jauge de Mac Leod ou manomètre à ionisation. Le robinet h_2 doit être de préférence à

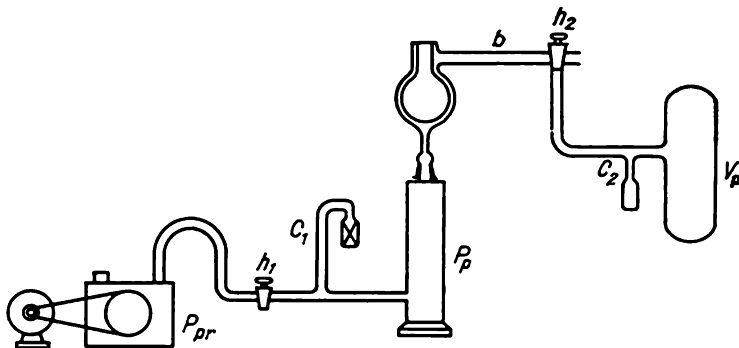


Fig. 75.

trois voies permettant de faire communiquer le volume à vider avec l'atmosphère une fois la pompe à vide poussé mise en marche.

Il va de soi que les schémas de montage des installations à vide peuvent varier suivant la destination de l'appareil.

CHAPITRE V

GAZ IMPARFAITS (RÉELS). ÉQUATION DE VAN DER WAALS

Dans les chapitres précédents on a montré que l'équation de Clapeyron décrit de façon satisfaisante les propriétés des gaz connues de l'expérience. Mais est-ce que cette équation est réellement exacte et valable en toute circonstance, ou bien ce n'est qu'une approximation des rapports observés dans l'expérience?

Il est connu que dans l'étude de tel ou tel phénomène de la nature les physiciens établissent, sur la base des données fournies par l'expérience (en faisant des mesures), des rapports quantitatifs entre des grandeurs caractérisant le phénomène étudié. Souvent ces rapports sont de nature approchée. Cela signifie qu'ils ne sont valables qu'au cas où les valeurs des grandeurs entrant dans ces rapports se trouvent dans des limites déterminées. Au-delà de ces limites ces rapports ne correspondent plus au phénomène étudié et il faut rechercher des rapports plus généraux, compatibles avec les limites des valeurs plus larges des grandeurs considérées. L'indication des limites d'application de telle ou telle loi physique est d'une grande importance, car l'application de la loi considérée en dehors du domaine de son action conduit souvent à de grandes erreurs.

Très peu des lois physiques ont une portée générale, universelle, c'est-à-dire qu'elles sont toujours vraies. C'est le cas, par exemple, de la loi de la conservation de l'énergie et de l'impulsion (pour les systèmes fermés). Ces lois et leurs corollaires constituent des règles absolument rigoureuses ne comportant pas d'exceptions. Mais une loi comme, par exemple, celle du frottement fluide est une loi approchée; la force du frottement fluide n'est proportionnelle à la vitesse du mouvement relatif qu'à des petites vitesses. Pour des vitesses plus grandes, la dépendance du frottement de la vitesse devient plus complexe.

§ 60. Ecartements des propriétés des gaz de celles des gaz parfaits

L'équation de Clapeyron est aussi une loi approximative. Elle n'est justifiée que pour des pressions suffisamment petites et se vérifie d'autant plus rigoureusement que la pression est basse. Avec

15—0960

l'élévation de la pression, on observe un écartement des lois telles que les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac qui sont les corollaires directs de l'équation d'état de Clapeyron.

Au tableau 11 on a donné des valeurs obtenues expérimentalement du volume V occupé par une mole d'azote N_2 sous des pressions p différentes et à la température de 0 °C, ainsi que les valeurs du produit pV. Ce tableau montre que déjà pour une pression de 100 atmosphères la valeur de V diffère de sa valeur théorique de plus de 7 %. Avec l'accroissement continu de la pression, les valeurs du volume gazeux diffèrent de plus en plus des valeurs théoriques calculées à l'aide de l'équation de Clapeyron, de sorte qu'à la pression de 1000 atmosphères le volume du gaz devient presque double à celui qu'il aurait été si l'équation de Clapeyron avait été valable. Il en est de même du produit pV qui, d'après l'équation de Clapeyron, devrait rester invariable pour toutes les valeurs de la pression. En réalité, pour de grandes valeurs de la pression, ce produit croît constamment avec la pression en s'écartant de plus en plus de la valeur fournie par l'équation de Clapeyron.

Tableau 11

Volume de 1 mole d'azote à des pressions différentes

p, atm	$V\cdot10^4$, m^3	$pV\cdot10^4$, atm·m^3	p, atm	$V\cdot10^4$, m^3	$pV\cdot10^4$, atm·m^3
1	224	224	700	0,532	372
100	2,4	240	900	0,483	437
300	0,85	255	1000	0,460	461
500	0,625	322			

Les données fournies montrent qu'à des pressions suffisamment grandes le gaz réel se comprime sous l'effet de forces extérieures beaucoup moins qu'on ne pourrait s'y attendre d'après l'équation d'état du gaz parfait. Le coefficient de compressibilité du gaz diminue avec l'augmentation de la pression plus rapidement qu'en raison inverse de la pression, comme cela devrait se produire pour un gaz parfait pour lequel, comme on le sait,

$$\chi = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{p}.$$

Pour des pressions plus basses, le rapport entre le volume V et la pression p à température constante est plus compliqué. Il apparaît que pour des pressions relativement basses la courbe exprimant la dépendance du produit pV de la pression à température donnée (cette courbe est donc une isotherme) présente un minimum, c'est-à-dire que pour des valeurs basses de la pression la grandeur pV diminue

avec l'accroissement de la pression (la compressibilité est supérieure à celle des gaz parfaits), atteint, pour une certaine valeur de la pression, un minimum et recommence ensuite à monter (la compressibilité est inférieure à celle du gaz parfait).

La pression pour laquelle la grandeur pV passe par un minimum est fonction de la température.

Il existe une température, propre à chaque gaz (température de Boyle), pour laquelle le produit pV ne dépend pas de la pression dans un certain intervalle de pressions, c'est-à-dire qu'à cette température le gaz obéit à la loi de Boyle-Mariotte.

L'expérience montre donc que les gaz réels diffèrent profondément par leurs propriétés des gaz parfaits. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on se souvient des hypothèses adoptées lors de la déduction de l'équation d'état pour les gaz parfaits. En effet, on a défini le gaz parfait comme un gaz composé de molécules ne subissant pas d'interactions et assimilé les molécules elles-mêmes à des points matériels, autrement dit on a négligé leurs dimensions et leur volume.

L'absence d'interaction entre les molécules signifie que dans l'intervalle des collisions les molécules ne sont pas soumises à des forces quelconques et se déplacent librement. Or les collisions des molécules se traduisent par des modifications de leur vitesse, ce qui, évidemment, ne peut se produire sans l'intervention de forces. Il existe donc des forces intermoléculaires qui ne deviennent apparentes qu'au cours des collisions, quand les distances entre les molécules sont très petites.

L'absence de volume signifie que le volume V de l'enceinte entrant dans l'équation d'état, c'est-à-dire le volume dans lequel les particules se déplacent, est entièrement accessible à chacune d'elles, les autres particules, étant des points, n'occupent pas de volume. On a abandonné cette hypothèse en examinant le problème de la collision des molécules et on sait maintenant que les molécules possèdent en fait des dimensions bien déterminées. Les expériences posées dans le but de l'étude du phénomène de transfert ont montré que ces dimensions sont de l'ordre de 10^{-10} m.

Ainsi donc les deux hypothèses sur lesquelles se fonde la théorie du gaz parfait sont des approximations. A la pression atmosphérique, la distance moyenne séparant les molécules est 10 fois supérieure aux dimensions propres des molécules, tandis que leur volume total est 2000 fois inférieur au volume occupé par le gaz. Dans ces conditions (et à plus forte raison, à des pressions encore plus faibles) on peut négliger aussi bien le volume des molécules que les forces d'interaction au cas où ces dernières diminuent rapidement avec l'augmentation de la distance séparant les molécules. Mais à une pression de 100 atmosphères déjà les molécules sont en moyenne éloignées les unes des autres d'une distance qui n'est que deux fois supérieure à celle de leurs dimensions propres, quant à la dimension propre du

volume des molécules, elle n'est que 20 fois inférieure au volume du gaz. Dans ces conditions on ne peut plus négliger le volume des molécules, tandis que les forces d'interaction doivent se manifester non seulement au cours des collisions.

§ 61. Liquéfaction des gaz (condensation)

La non-concordance des données de l'expérience sur la dépendance du volume gazeux de la pression avec l'équation d'état d'un gaz parfait semble ne présenter qu'un aspect quantitatif. Or elle traduit des variations qualitatives importantes qui s'observent à des pressions suffisamment élevées et à des températures respectives.

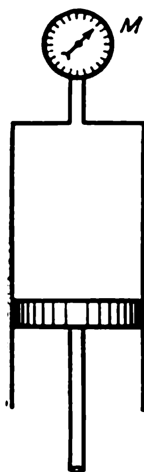


Fig. 76.

Il est connu qu'à des valeurs déterminées de la pression et de la température les gaz se condensent, c'est-à-dire passent à l'état liquide qui est essentiellement différent de l'état gazeux. Ce phénomène ne découle d'aucune manière de l'équation d'état du gaz parfait.

Examinons ce phénomène plus en détail.

Il peut être étudié expérimentalement avec le montage représenté à la figure 76.

Soit un gaz placé dans un cylindre fermé par un piston mobile. Maintenons sa température constante mais inférieure à celle qui est propre à chaque gaz. En déplaçant le piston vers le haut, on diminue le volume du gaz et on augmente sa pression qui est mesurée par un manomètre M. A mesure que le piston monte et, partant, que diminue le volume gazeux, sa pression augmente continûment, d'abord en raison inverse du volume, puis de plus en plus lentement. Enfin la pression atteint une certaine grandeur limite, après laquelle elle cesse de varier, quoique la montée du piston continue. C'est à ce moment qu'on peut observer à la surface du piston et des parois du cylindre la formation de gouttellettes liquides.

Le déplacement subséquent du piston vers le haut s'accompagne d'une augmentation de la quantité de liquide au-dessus du piston et d'une diminution correspondante de la quantité du gaz (de la vapeur) au-dessus du liquide, le manomètre indiquant une pression invariable. Et elle continue à rester invariable tant que tout le volume entre le piston et les parois du cylindre ne se remplisse de liquide. Si l'on continue à faire monter le piston, c'est-à-dire si l'on comprime maintenant le liquide, toute variation de volume, si insignifiante qu'elle soit, n'est atteinte qu'au prix d'une très forte augmentation de pression; cela signifie que la compressibilité du liquide est très faible.

Au lieu du piston dont le déplacement comprime le gaz, on utilise souvent un « piston » liquide montré à la figure 77, où on a représenté la presse de Cailletet. Sous l'effet de la pression extérieure, une colonne de mercure se déplace, au-dessus de laquelle se trouve le gaz étudié.

Le phénomène décrit de la compression du gaz et de sa transformation en liquide se représente de façon commode graphiquement à l'aide de l'isotherme. Sur l'axe des ordonnées on porte sur le graphique la pression, mesurée au moyen d'un manomètre, et sur l'axe des abscisses le volume molaire, c'est-à-dire le volume d'une mole (on pourrait également porter le volume spécifique, c'est-à-dire le volume d'un gramme de gaz). Le graphique de la figure 78 sert d'illustration à ce qui a été dit plus haut. Pour des volumes spécifiques relativement grands (faible densité) du gaz, la diminution de volume s'accompagne de l'augmentation de pression

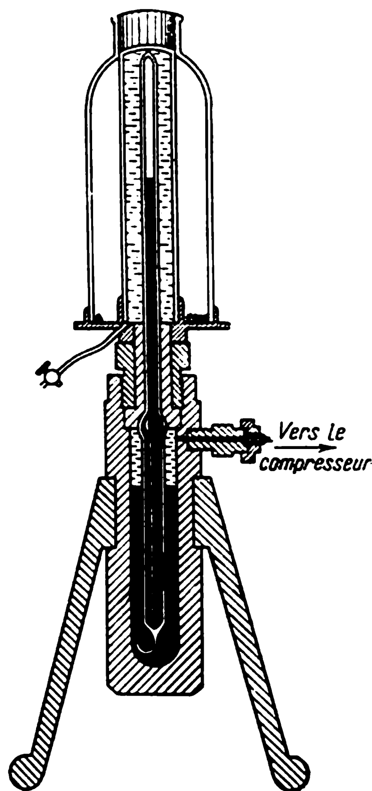


Fig. 77.

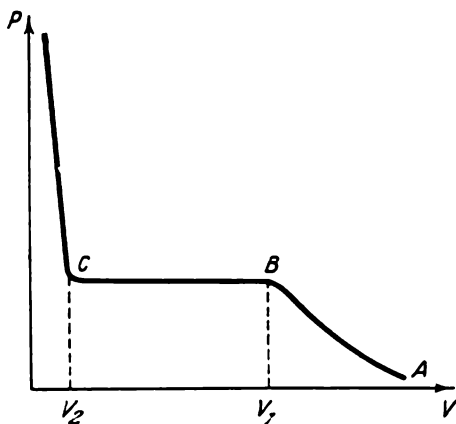


Fig. 78.

(secteur AB de la courbe). Cela dure tant que le volume atteint, en diminuant, la valeur V_1. La diminution subséquente du volume jusqu'à la valeur V_2 ne se traduit pas par une variation de pression. A partir de V_2 la diminution du volume exige un accroissement brusque de pression. Au point B correspondant au volume V_1 commence le phénomène de condensation, et à l'instant où le volume devient V_2

tout le gaz se transforme en liquide. Enfin un brusque accroissement de pression, le volume diminuant au-dessous de V_2, témoigne de ce que cette fois c'est le liquide qui est comprimé.

Pour des pressions et des volumes correspondant au secteur BC, une partie du récipient est occupée par le liquide et l'autre partie par le gaz qui, dans ce cas, porte le nom de *vapeur saturée*. L'ordonnée correspondant au secteur BC détermine la pression de la vapeur saturée ou, comme on s'exprime habituellement, la tension de la vapeur saturée à la température donnée.

Pour obtenir une représentation plus claire des grandeurs caractérisant le phénomène de condensation, donnons quelques grandeurs numériques se rapportant à de l'eau (vapeur d'eau).

A la température de 20 °C la tension de vapeur saturée de l'eau est de 17,5 mm de mercure. Le volume molaire de la vapeur d'eau peut être calculé de façon suffisamment précise d'après l'équation d'état d'un gaz parfait:

$$pV = RT\,; \qquad V = \frac{RT}{p} = \frac{8{,}31\cdot 293}{17{,}5\cdot 1{,}33\cdot 10^2} = 1{,}04 \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Quant au volume molaire du liquide (de l'eau), il est égal environ à $1{,}8\cdot 10^{-5}$ m³. Le rapport des volumes molaires de la vapeur et du liquide V_1/V_2 est donc approximativement égal à 60 000. Il est par suite impossible de représenter à l'échelle adéquate sur un graphique, analogue à celui de la figure 78, l'isotherme de 20 °C de l'eau. A une température plus élevée, le rapport V_1/V_2 diminue, cependant même à 100 °C, quand le volume molaire de la vapeur V_1 est égal à 3,1 m³/mol, ce dernier continue à rester 1 700 fois supérieur à V_2.

A des températures encore plus élevées, la différence entre V_1 et V_2 se réduit davantage. Cela veut dire que la densité de la vapeur saturée μ/V_1 croît avec l'élévation de la température, tandis que la densité du liquide μ/V_2 diminue.

Le tableau 12 donne les valeurs des densités de l'eau et de la vapeur d'eau saturée pour des températures différentes. Ce tableau montre qu'à la température de 647,3 K la densité de l'eau et de sa vapeur saturée deviennent égales.

A cette température la différence entre le liquide et sa vapeur saturée s'efface donc. A des températures supérieures à 647,3 K l'eau se conduit comme un gaz banal, c'est-à-dire qu'avec l'accroissement de la pression son volume diminue. Au lieu de deux états, liquide et gazeux, existant simultanément, il ne reste maintenant qu'un seul état, l'état gazeux, quoique à une pression suffisamment élevée la densité de ce gaz peut égaler la densité du liquide et même la dépasser.

Tout cela se rapporte, bien sûr, non seulement à l'eau mais à toute substance. Pour chaque substance il existe une certaine température à laquelle disparaît la différence entre la vapeur et le liquide

Tableau 12

Densité de l'eau et de sa vapeur saturée à des températures et pressions différentes

Température, K	Pression, bar	Densité de la vapeur, kg/m³	Densité de l'eau, kg/m³
273,15	0,006	$4 \cdot 10^{-3}$	999,9
323,15	0,122	$8,3 \cdot 10^{-2}$	988,0
373,15	1,013	0,6	958,0
423,15	4,750	2,5	917,0
473,15	15,54	8,0	863,0
523,15	39,76	19,9	799,0
573,15	85,88	46,2	712,0
623,15	165,34	113,6	575,0
647,25	217,72	329,0	329,0

et au-dessus de laquelle la substance ne peut être qu'uniforme, quelle que soit la pression. Cette température est appelée *température critique*.

Les températures critiques des différentes substances varient. Pour l'eau, comme on l'a vu, elle est égale à 647,3 K, pour l'azote la température critique est de 126,0 K, pour l'oxygène de 154,3 K, etc. La température critique la plus basse dans la nature est celle de l'isotope très rare de l'hélium ^{3}He, de poids atomique 3. Elle est égale à 3,35 K ou à — 269,80 °C.

L'étude de l'équation d'état pour le gaz carbonique à des hautes pressions a été réalisée pour la première fois par Andrews. Les isothermes qu'il a obtenues sont représentées sur la figure 79. Chaque courbe de ce graphique correspond à une température déterminée.

Etudions l'isotherme correspondant à la température de 13,1 °C en commençant par des grands volumes spécifiques, c'est-à-dire de droite. On voit que dans cette partie de la courbe l'accroissement de la pression se traduit par une importante diminution de volume (secteur AB) qui est toutefois moins brusque que celle enregistrée par l'équation de Clapeyron.

A la pression de 49 atmosphères commence la condensation du gaz carbonique. Tant qu'elle dure, la pression reste constante, mais le volume du gaz diminue à cause de son passage à l'état liquide. Cela correspond au secteur horizontal de l'isotherme BC. Au point C tout le volume du gaz se trouve condensé, l'isotherme montant ensuite brusquement. Cela signifie que ce n'est déjà plus le gaz carbonique qui est comprimé mais le gaz carbonique liquide dont la compressibilité $\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}$, comme de tout autre liquide, est très faible.

Les isothermes se rapportant à des températures plus élevées ont un aspect identique mais, de même que pour de l'eau, le rapport V_1/V_2 devient plus petit. Cela se traduit sur le graphique par le fait que le secteur BC se raccourcit de plus en plus : les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur se rapprochent, car le premier augmente avec l'élévation de la température et le second diminue. En-

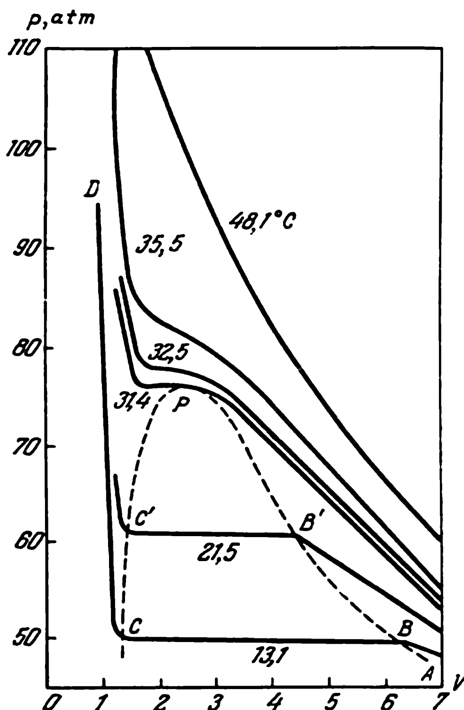


Fig. 79.

fin, à la température de 31,4 °C (température critique T_c), le palier de la courbe s'estompe et dégénère en un point d'inflexion P, les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur (et, partant, de leur densité) deviennent égaux. (D'après les données plus précises, pour le gaz carbonique T_c = 31,1 °C.) L'isotherme correspondant à cette température porte le nom d'*isotherme critique*.

A la température supérieure à la critique, le passage à l'état liquide devient impossible, quelle que soit la pression. L'accroissement de la pression ne se traduit que par une diminution du volume (l'augmentation de la densité). A la température dépassant la température critique, par exemple à 48,1 °C (fig. 79), l'isotherme du gaz carbonique a sur le plan qualitatif l'aspect de celle du gaz parfait.

En guise d'illustration complémentaire de l'exposé donné, on peut faire appel à un autre graphique. La figure 80 représente une courbe obtenue expérimentalement de la dépendance de la densité ρ de l'azote liquide et de sa vapeur saturée de la température T. La courbe montre comment la densité de l'azote liquide augmente avec la chute de la température (branche supérieure de la courbe), tandis que la densité de ses vapeurs s'accroît (branche inférieure de la courbe) jusqu'à ce qu'à la température critique (—147,1 °C)

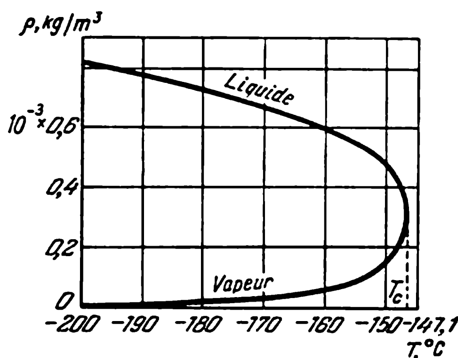


Fig. 80.

les deux densités deviennent égales. Le volume spécifique (ou molaire) correspondant est dénommé *volume critique* (V_c). La pression de la vapeur saturée à la température critique est dite *pression critique* (p_c). Ces trois paramètres critiques: p_c, V_c et T_c définissent l'état critique de la substance.

On a donné au tableau 13 les paramètres critiques de quelques substances.

Tableau 13

Paramètres critiques de quelques substances

Substance	T_c, K	p_c, bar	$V_c \cdot 10^3$, m³/kg	Substance	T_c, K	p_c, bar	$V_c \cdot 10^3$, m³/kg
Hélium (^{3}He)	3,35	1,18		Oxygène	154,3	50,34	2,32
Hélium (^{4}He)	5,25	2,29	14,43	Méthane	190,6	46,39	6,17
Hydrogène	33,2	13,29	32,26	Gaz carbonique	304,2	73,94	2,17
Néon	44,3	26,23	2,06	Ammoniac	405,6	112,94	4,26
Azote	126,0	33,93	3,22	Chlore	417,1	77,08	1,75
Argon	151,1	48,62	1,88	Eau	647,25	220,53	2,50

§ 62. Transformation de phase

Sur l'exemple du phénomène de condensation des gaz qu'on vient d'examiner on a vu qu'il peut exister deux états différents d'une même substance à des température et pression identiques. Ces états diffèrent par leurs propriétés, et dans le cas considéré par leur densité.

En général, *si un système se divise en des parties homogènes contiguës l'une à l'autre, qui se trouvent dans des états physiques différents, ces parties sont dites phases du système.*

Si deux ou plusieurs phases différentes de la substance aux température et pression données existent simultanément, tout en restant en contact l'une avec l'autre, et que la masse de l'une des phases n'augmente pas aux dépens de l'autre, on dit qu'il y a *équilibre de phases.* La transformation de la substance d'un état (phase) en un autre est appelée *transformation de phase.* Le nombre de phases pouvant se trouver en équilibre peut être différent et il est fonction de la composition de la substance.

La condensation du gaz, de même que le phénomène inverse, la transformation du liquide en vapeur (évaporation) sont des exemples de transformation de phase. Comme on le sait, la substance peut acquérir un troisième état, l'état solide. La transformation du gaz ou du liquide en l'état solide est également une transformation de phase. Mais la différence entre l'état solide et l'état liquide ou gazeux est plus profonde que celle existant entre les états liquide et gazeux. Le problème de la transformation de phase en l'état solide sera examiné plus loin.

Revenons maintenant à la transformation de phase liquide-vapeur (ou vapeur-liquide).

Si l'on réunit sur les isothermes (voir fig. 79) les points de passage de la vapeur en liquide et du liquide en vapeur, c'est-à-dire les points B, B', . . . et C, C' . . ., on obtiendra alors une courbe coulante avec un maximum, montrée sur la figure 79 en pointillé et représentée séparément sur la figure 81.

Tout point R de coordonnées p_0 et V_0 se trouvant à droite de la branche PZ de la courbe correspond, évidemment, à un état gazeux, car le volume spécifique V_0 dépasse le volume avec lequel commence la transformation en l'état liquide à la même pression. De même, le point S de coordonnées p_0' et V_0', comme tout autre point situé à gauche de la branche PK de la courbe, correspond à un état liquide: le volume spécifique V_0' est inférieur au volume spécifique avec lequel s'achève la condensation de la vapeur. Quant aux points situés à l'intérieur de la courbe KPZ, ils correspondent à des états diphasés, c'est-à-dire à des états d'existence simultanée du liquide et de la vapeur saturée au-dessus de ce dernier. Le point P correspond l'état

critique. Ses coordonnées sur la figure 81 sont p_c et V_c, c'est-à-dire la pression et le volume critiques.

Comme on le sait déjà, il est possible d'engendrer la transformation de la substance de l'état gazeux en l'état liquide en la soumettant à une pression croissante à une température donnée, si cette dernière est inférieure à la critique. Si cette température est supérieure à la température critique T_c, il est nécessaire de procéder à un refroidissement préalable. Dans cette transformation la substance doit passer par un état diphasé intermédiaire, quand la vapeur et le liquide coexistent en restant en contact l'une avec l'autre.

La transformation peut toutefois être réalisée en sautant cet état diphasé, autrement dit, on peut transformer le gaz en liquide (ou

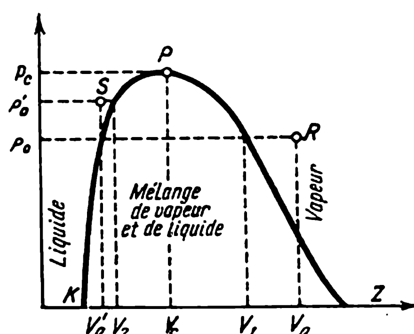


Fig. 81.

inversement) sans qu'en un moment quelconque les deux phases existent en même temps. Par exemple, pour qu'un gaz se caractérisant par un volume V_0, une pression p_0 et une température T_0 (voir fig. 81) puisse être transformé en liquide de même température et pression, mais, bien sûr, de volume V'_0 différent, on peut procéder de la façon suivante. Il faut chauffer le gaz jusqu'à une température supérieure à la température critique, puis le comprimer de manière à rendre son volume égal à V'_0. Enfin, en maintenant le volume constant, il faut refroidir le gaz jusqu'à la température T_0. Sa pression deviendra alors égale à p_0. Ainsi donc, on peut transformer le gaz en liquide sans passer par l'état diphasé, et on n'aura plus cet état intermédiaire, où s'établit une frontière entre le liquide et la vapeur (un ménisque).

Si, par exemple, on doit transformer le gaz carbonique se trouvant à la température de 21,5 °C et à la pression de 50 atmosphères en un gaz carbonique liquide à la même température, il faut tout d'abord chauffer le gaz jusqu'à la température dépassant 31,1 °C, par exemple, jusqu'à 32 °C. A cette température il faut comprimer le gaz de façon que son volume (spécifique) devienne égal à 1,5 m^3/g.

Sa pression, dans ce cas, croît en conséquence. Le refroidissement jusqu'à 21,5 °C se traduira ensuite par une transformation de tout le gaz en liquide.

La possibilité de la transformation continue de l'état gazeux en l'état liquide, sans passer par l'étape de l'existence simultanée des deux phases, est un témoignage de l'absence entre ces états de différence qualitative de principe. Le fait même de l'existence d'un état critique montre que dans des conditions bien déterminées les états liquide et gazeux ne peuvent être distingués. Aussi parle-t-on souvent d'une transformation continue entre ces deux états. La transformation de l'état solide en l'état liquide ou gazeux ne peut se réaliser de cette façon, c'est-à-dire de manière qu'il n'existe pas à une certaine température et pression deux phases de la substance à la fois.

§ 63. Diagrammes des phases

Comme il a été noté plus haut, l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse, c'est-à-dire l'équilibre entre le liquide et sa vapeur saturée, ne s'établit que pour des conditions de pression et de température

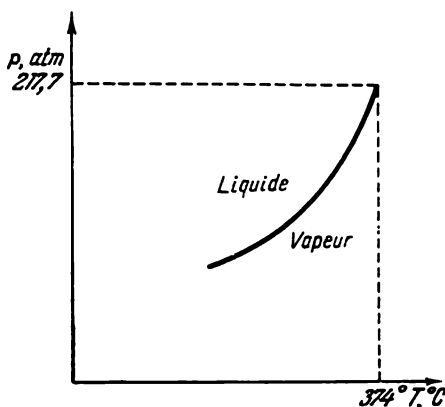


Fig. 82.

déterminées (au-dessous de la température critique). La variation de l'une de ces grandeurs, par exemple, de la température, se traduit par la variation de la pression pour laquelle l'équilibre des phases devient possible, c'est-à-dire par la variation de la tension de la vapeur saturée, cette tension de la vapeur saturée s'accroissant, comme on le voit sur la figure 79, avec l'élévation de la température.

La figure 82 représente la courbe tension de vapeur saturée-température pour le cas de l'eau. Cette courbe a également un aspect analogue pour toutes les autres substances.

Tout point situé à gauche de la courbe tracée correspond à un état liquide, tandis que les points se trouvant à droite de cette dernière correspondent à la phase gazeuse. Cela signifie que la vapeur, dont l'état est caractérisé par un point situé à droite de la courbe, se condensera, si, en conservant la pression invariable *), on abaisse sa température. De même, le liquide dont l'état est défini par les coordonnées de tout point situé à gauche de la courbe se transformera en vapeur, si l'on élève sa température. Et seuls les points situés sur la courbe même correspondent à l'équilibre des phases, c'est-à-dire à la coexistence du liquide et de la vapeur.

La courbe de la figure 82, dont les points correspondent à l'équilibre des phases, est appelée *diagramme des phases*, ou courbe de l'équilibre des phases (dans le cas considéré, du liquide et de la vapeur). Elle sépare les domaines dont les points correspondent à des états de phase unique de la substance et constitue une des plus importantes caractéristiques de la substance. Ces diagrammes sont quelquefois dénommés *diagrammes d'état*. La courbe représentée sur la figure 82 présente une particularité consistant à posséder une extrémité, car elle ne peut être prolongée au-delà de la température critique. Au-dessus de cette température il n'y a plus de deux phases, aussi ne peut-il y avoir d'équilibre entre elles. Comme on le verra plus loin, la courbe d'équilibre liquide-vapeur possède aussi une origine. On donnera une expression analytique de cette courbe d'équilibre au ch. VII.

§ 64. Méthodes de détermination des paramètres critiques

Le phénomène de passage de la substance par l'état critique peut être facilement observé dans l'expérience suivante. Le liquide étudié (par exemple, l'éther, qui se prête facilement à l'expérience) est placé dans un tube en verre, qui, une fois l'air évacué, est scellé au chalumeau (fig. 83). Le tube est ensuite placé dans un four muni d'un regard en mica pour permettre l'observation. A mesure que la température monte, son repérage s'effectuant avec un thermomètre placé à côté de ce tube, on observe le ménisque (surface de séparation entre le liquide et sa vapeur).

A une certaine température, le ménisque disparaît brusquement et le tube apparaît rempli d'une substance homogène. La disparition de la frontière de séparation visible montre que des deux côtés de la frontière disparue la densité de la substance est devenue uniforme. Il s'ensuit donc que la température à laquelle le ménisque disparaît est justement la température critique. Pour l'éther, elle est de 467,1 K. Si l'on refroidit maintenant le tube chauffé jusqu'à la

*) On peut maintenir la pression de vapeur constante en permettant, par exemple, au piston de se mouvoir librement au-dessus de la vapeur.

température supérieure à la critique, il apparaîtra alors, de même brusquement, à la même température de 467,1 K un brouillard, constitué de gouttelettes de liquide, remplissant tout le volume du tube. Ces gouttelettes tombent rapidement au fond du tube en formant une couche de liquide séparée de la vapeur par une frontière nette, le ménisque.

Il est donc facile de déterminer la température critique du liquide en mesurant la température à laquelle disparaît ou apparaît le ménisque dans une enceinte hermétiquement close contenant un liquide.



Fig. 83.

Si dans l'expérience décrite le tube contient exactement la quantité de liquide nécessaire pour que sa vapeur, de densité critique, remplisse tout le volume du tube, on ne verra plus alors le ménisque se déplacer le long du tube au cours du chauffage de ce dernier. Si, par contre, le tube contient plus de liquide qu'il n'en est nécessaire, alors avec l'élévation de la température le ménisque se déplacera vers le haut, jusqu'à ce que le tube tout entier se remplisse de liquide. Inversement, si la quantité de liquide contenue dans le tube est insuffisante, après l'échauffement le liquide s'évaporera alors, le ménisque descendant jusqu'à ce que le tube tout entier se remplisse de vapeur.

Cela découle clairement du diagramme de la figure 81. Notons que dans l'expérience montée, à la différence de celles décrites auparavant, où le volume de l'enceinte variait continûment avec le déplacement du piston, le volume de la substance demeure tout le temps invariable (l'enceinte est hermétiquement close). Si le volume de l'enceinte est inférieur au volume critique, c'est-à-dire si la quantité du liquide est grande, on demeure tout le temps sur la branche gauche du diagramme qui, comme on le sait, correspond à la phase liquide. La température montant, le volume de la phase liquide augmente aux dépens de la condensation de la vapeur et le liquide remplit tout le volume avant que la température critique ne soit atteinte, parce que le volume critique dépasse celui de l'enceinte. Au cas où le volume de l'enceinte est supérieur au volume critique de la substance qu'elle contient, l'état de cette dernière correspond au côté droit du diagramme (voir fig. 81). Cela signifie qu'avec l'échauffement le volume du liquide diminue à cause de son évaporation.

C'est seulement dans le cas où le volume du tube est exactement égal au volume critique de la substance qui y est contenue que l'élévation de la température n'entraîne pas de variation sensible du volume du liquide comme celui de la vapeur. L'échauffement du liquide provoque son évaporation aux dépens de laquelle la densité

de vapeur s'accroît. Mais en même temps le volume du liquide s'accroît par suite de la dilatation thermique, de la quantité à peu près nécessaire à la compensation des pertes de volume dues à l'évaporation. Grâce à ce fait, la densité du liquide diminue jusqu'à ce qu'elle devienne égale à celle de la vapeur qui le surmonte, toute la substance se trouvant à l'état critique où elle ne peut être tenue ni pour un liquide ni pour une vapeur.

Les considérations énoncées ici sont à la base d'un procédé simple de détermination de la densité critique, et, partant, du volume critique de la substance. Il consiste dans ce qui suit.

Dans de petits tubes (généralement en quartz), on verse des quantités de liquide étudié se différenciant par leur poids, de manière que dans tous les tubes le liquide se trouve en quantité *supérieure* à celle exigée pour le remplissage du tube en entier à la température critique par la substance de densité critique. Les tubes sont ensuite scellés au chalumeau. Ils sont ensuite chauffés et on repère la température à laquelle le ménisque atteint l'extrémité supérieure. Connaissant la masse du liquide contenu dans le tube et son volume, on détermine la densité du liquide à la température à laquelle le tube devient complètement rempli de liquide. Après avoir effectué ces mesures pour tous les tubes remplis des quantités différentes de liquide, on construit la courbe densité de liquide-température. En extrapolant cette courbe pour la température critique (elle doit, évidemment, être connue), on trouve la densité du liquide étudié à la température critique. Connaissant la densité, il n'est pas difficile de calculer le volume critique.

Les expériences analogues mais réalisées avec des tubes contenant des liquides de poids différents mais en quantités *inférieures* à celle nécessaire pour aboutir à l'état critique, permettent d'obtenir la densité de vapeur à la température critique et, partant, le volume critique de la substance.

Les deux séries d'expériences décrites doivent conduire au même résultat, car à la température critique les densités du liquide et de la vapeur sont les mêmes.

§ 65. Equation de Van der Waals

Les particularités de comportement des gaz aux pressions élevées et la transformation de phase gaz-liquide ne sont pas décrites par l'équation de Clapeyron qui n'est vraie que pour les gaz soumis à de faibles pressions (gaz parfaits). Il est toutefois possible d'améliorer cette équation de manière qu'elle puisse décrire correctement non seulement les propriétés des gaz réels à toutes les pressions, mais également, avec une certaine approximation, les propriétés des liquides ainsi que la transformation de phase de l'état gazeux en l'état liquide.

Dans ce but il faut évidemment rejeter l'hypothèse sur les molécules assimilées à des points dénués de dimensions ainsi que la supposition suivant laquelle les forces d'interaction des molécules sont absentes. Si l'on admet que les forces intermoléculaires existent et que les molécules possèdent des dimensions déterminées et si l'on introduit dans l'équation da Clapeyron des corrections correspondantes, on est en mesure alors d'obtenir une nouvelle équation d'état des gaz réels qui s'accordera mieux avec les faits d'expériences.

Une telle équation d'état améliorée, où l'on tient compte des dimensions finies des molécules, ainsi que des forces d'interaction de ces dernières, fut proposée en 1873 par Van der Waals et porte son nom.

Il faut noter que l'équation d'état des gaz réels dont on aborde l'étude est également une équation approchée car il n'existe pas de moyen de calcul exact des forces d'interaction moléculaire.

Prise en compte des forces de répulsion intermoléculaire. Dans l'équation d'état des gaz parfaits

$$pV = RT, \tag{65.1}$$

écrite pour une mole, on entend par V le volume de l'enceinte occupée par le gaz. Mais en même temps c'est le volume que peut occuper chaque molécule gazeuse se déplaçant dans le volume considéré. Quand il s'agit d'un gaz parfait, composé de particules-points, les notions de « volumes de l'enceinte » et de « volume accessible à chaque molécule » se confondent, vu que les molécules-points ne gênent pas l'une l'autre de se mouvoir. Dans le gaz réel les molécules ne disposent pas de tout le volume de l'enceinte, car chaque molécule occupe une certaine partie du volume de l'enceinte et cette partie est inaccessible à toutes les autres molécules.

Pour tenir compte de cette circonstance, il faut retrancher du volume de l'enceinte la partie inaccessible au mouvement des molécules. Notons-la par b. L'équation (65.1) prend alors la forme:

$$p(V - b) = RT. \tag{65.2}$$

La correction b ainsi introduite définit le volume limite que le gaz aurait occupé à une pression infiniment grande. En effet, en récrivant (65.2) sous la forme:

$$p = \frac{RT}{V - b}, \tag{65.3}$$

on trouve que pour $p = \infty$ le volume $V = b$.

Calcul de la constante b. En introduisant dans l'équation d'état la constante b, on a tenu compte du fait que les molécules gazeuses ne peuvent se rapprocher l'une de l'autre à une distance nulle (même pour une pression infiniment grande). En fait on y tient compte de l'existence des forces répulsives entre les molécules, qui empêchent

justement les molécules de se rapprocher l'une de l'autre à une distance inférieure à une certaine distance minimale. C'est cette distance minimale qui définit précisément ce qu'on appelle la dimension de la molécule. La prise en compte des dimensions des molécules signifie donc que l'on tient compte en même temps des forces répulsives entre les particules du gaz, tandis que la constante b, introduite dans l'équation d'état, peut être considérée comme une caractéristique de ces forces.

Si l'on émet certaines hypothèses sur la structure des molécules et sur la nature des forces intermoléculaires, il est possible de calculer la valeur de la constante b, c'est-à-dire la grandeur de la partie du volume de l'enceinte inaccessible à toute molécule, vu qu'elle

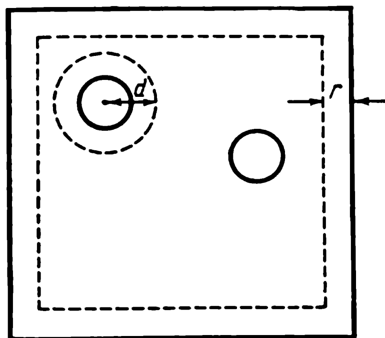


Fig. 84.

est occupée par toutes les autres molécules. Ce calcul se facilite en assimilant les molécules à des billes rigides.

Soit un récipient en forme de cube dont le volume V est égal au volume qu'occuperait une mole de gaz à la pression et à la température données (fig. 84). Le côté du cube est évidemment égal à $\sqrt[3]{V}$. Soit d le diamètre de la molécule, tandis que son rayon $r = d/2$.

Supposons que notre récipient ne contient d'abord qu'une seule molécule. Son mouvement (ou plus précisément, le mouvement de son centre) peut se réaliser dans tout le volume du récipient, excepté la couche d'épaisseur r contiguë aux parois, parce que le centre de la molécule ne peut se rapprocher de la paroi à une distance inférieure à r (sur la figure 84 cette couche est séparée par une ligne en pointillé). Cela signifie que la molécule considérée peut se déplacer dans le volume du cube de côté inférieur de d au côté du cube réel constituant le récipient. Ce volume est égal à:

$$(\sqrt[3]{V}-d)^3.$$

Introduisons maintenant dans le récipient une séconde molécule (c'est précisément l'instant représenté sur la figure 84). Le centre de d'une des deux molécules se trouvant dès lors dans le récipient peut disposer pour son mouvement du même volume qu'auparavant, déduction faite du volume complémentaire devenu inaccessible par suite de la présence de la seconde molécule. Sur la figure 84 on a montré en pointillé le volume entourant chacune des molécules dans les limites duquel le centre de son partenaire ne peut pénétrer. Ce volume est égal à $\frac{4}{3}\pi d^3$. Chacune des deux molécules dispose donc d'un volume égal à

$$(\sqrt[3]{V}-d)^3-\frac{4}{3}\pi d^3.$$

Si l'on introduit dans le récipient une troisième molécule, alors chacune d'elles disposera dans le récipient d'un espace de déplacement libre de volume égal à

$$(\sqrt[3]{V}-d)^3-2\cdot\frac{4}{3}\pi d^3.$$

Enfin quand le récipient contiendra toutes les N_0 molécules (N_0 est le nombre d'Avogadro) constituant une mole, chacune d'elles aura la possibilité de se mouvoir dans le volume

$$(\sqrt[3]{V}-d)^3-N_0\frac{4}{3}\pi d^3. \qquad (65.4)$$

Dans ce calcul on n'a toutefois pas tenu compte de ce que dans chaque événement de rapprochement (de collision) participent deux molécules. Pour chacune d'elles ce qui présente de l'importance ce n'est pas toute la zone inaccessible constituée par la sphère entourant le second partenaire de rapprochement, mais seulement la moitié (la demi-sphère) qui lui fait face. Si l'on tient compte de cet argument pour chaque couple de toutes les N_0 molécules, on devra alors écrire dans l'expression (65.4) $N_0/2$ au lieu de N_0. Dans ce cas le volume de déplacement libre pour chacune des molécules sera

$$V'=(\sqrt[3]{V}-d)^3-\frac{N_0}{2}\frac{4}{3}\pi d^3.$$

Si, comme c'est d'ailleurs toujours le cas, $d \ll \sqrt[3]{V}$ ($\sqrt[3]{V}$ est ici le côté du récipient, d le diamètre de la molécule), alors, en négligeant d devant $\sqrt[3]{V}$, il vient:

$$V'=V-N_0\frac{2}{3}\pi d^3=V-N_0\frac{16}{3}\pi r^3.$$

C'est précisément la grandeur $V-b$ qu'on a substitué à V dans l'équation d'état (65.2). Donc,

$$b=\frac{16}{3}\pi r^3 N_0.$$

La correction tenant compte du volume de la molécule est donc égale non pas au volume des molécules mêmes mais au quadruple de cette grandeur.

Ce résultat a été obtenu en assimilant les molécules à des billes rigides. Il faut noter qu'une telle représentation constitue une approximation grossière. Cela ressort du fait que si la pression tend vers l'infini le volume du gaz doit tendre vers la valeur b, comme on l'a vu plus haut. Mais dans ce cas les molécules doivent former un assemblage particulièrement compact. Dans cet assemblage les molécules-billes occupent un volume supérieur à la somme des volumes de toutes les billes (à cause des intervalles entre les billes). Il découle des considérations géométriques que le rapport du volume occupé par l'ensemble des billes à leur volume « pur » est égal à $\frac{6}{\pi\sqrt{2}}$, c'est-à-dire inférieur à deux, tandis que le calcul fait plus haut montre que ce rapport est égal à quatre. Néanmoins pour des pressions pas trop fortes le calcul effectué fournit un résultat approximativement juste.

Prise en compte des forces d'attraction intermoléculaire. Outre les forces de répulsion dont il a été tenu compte en introduisant la correction b, il existe des forces d'attraction intermoléculaire. Ces forces conduisent à ce que la pression exercée par les molécules gazeuses sur tout élément de surface, par exemple sur les parois du récipient, s'avère, toutes les autres conditions restant inchangées, inférieure à celle constatée dans le cas d'un gaz parfait.

En effet, toute molécule se trouvant près de la paroi du récipient, où elle est entourée d'un côté de plus de particules que de l'autre, est soumise à une force résultante de la part des autres molécules et cet force est dirigée vers l'intérieur du gaz. Grâce à quoi la pression sur la paroi du récipient s'affaiblit d'une certaine grandeur Δp, de sorte qu'au lieu de l'expression (65.4) on obtient pour la pression la formule :

$$p=\frac{RT}{V-b}-\Delta p \quad \text{ou} \quad p+\Delta p=\frac{RT}{V-b}.$$

Les forces d'attraction intermoléculaire tendent à rapprocher les molécules. Or la pression extérieure p agit de la même façon.

Il n'est pas difficile d'établir de quoi doit dépendre cette pression complémentaire (ou, ce qui revient au même, la diminution de la pression sur la paroi).

La pression subie par la couche contiguë à la paroi de la part des molécules gazeuses est égale à la force s'exerçant sur toutes les molécules par unité de superficie de la couche. Il est évident que cette force est proportionnelle à la densité des molécules n. D'autre part, le nombre de molécules dans la couche contiguë à la paroi subissant la force d'attraction est également proportionnelle à n.

Donc, $\Delta p \sim n^2$. Comme n est en raison inverse du volume occupé par une mole de gaz, $\Delta p = a/V^2$, où V est le volume molaire du gaz et a le coefficient de proportionnalité, dont la valeur numérique est fonction de la nature des forces d'attraction intermoléculaire. Il n'existe pas actuellement de procédé permettant de calculer ce coefficient.

Ainsi donc l'expression de la pression du gaz tenant compte des forces d'attraction intermoléculaire peut maintenant être écrite sous la forme:

$$p+\frac{a}{V^2}=\frac{RT}{V-b},$$

d'où

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT. \qquad (65.5)$$

Cette équation déterminant la relation entre la pression, le volume et la température est l'équation d'état d'un gaz réel. On y tient compte de forces d'attraction intermoléculaire (correction a/V^2) ainsi que d'actions répulsives (correction b). Elle porte le nom d'*équation de Van der Waals*. Comme on le verra, cette équation explique de façon satisfaisante les principaux faits d'expériences se rapportant aux gaz réels dont il a été question aux paragraphes précédents.

L'équation (65.5) se rapporte à une mole de gaz. Pour une quantité quelconque de gaz, elle revêt la forme:

$$\left(p+\frac{M^2}{\mu}\frac{a}{V^2}\right)\left(V-\frac{M}{\mu}b\right)=\frac{M}{\mu}RT. \qquad (65.6)$$

M est ici la masse de gaz, μ son poids moléculaire, V le volume occupé par le gaz.

Le coefficient a dans l'expression de la correction apportée à la pression et la correction b sont considérés comme des grandeurs constantes dont les valeurs numériques varient suivant les gaz, de sorte que l'équation (65.5) n'est pas aussi universelle que l'est l'équation de Clapeyron.

La constante b s'évalue évidemment en unités de volume. Quant à la dimension de la constante a, elle se définit par le fait que la grandeur a/V^2 doit avoir la dimension de la pression. Aussi évalue-t-on a dans le système SI en unités $N \cdot m^{-2} \cdot m^6$, c'est-à-dire en $N \cdot m^4$, tandis que dans le système CGS on l'évalue en $dyn \cdot cm^4$. Quelquefois a est évaluée également en $atm \cdot cm^6$.

§ 66. Isothermes de Van der Waals

L'équation de Van der Waals, après de simples transformations, peut être réduite à la forme:

$$pV^3-(bp+RT)V^2+aV-ab=0.$$

Divisant les deux membres de cette égalité par p, il vient:

$$V^3-\left(b+\frac{RT}{p}\right)V^2+\frac{a}{p}V-\frac{ab}{p}=0. \qquad (66.1)$$

C'est une équation du troisième degré par rapport à V et elle possède donc trois racines. Cela signifie que pour des valeurs données de la température et de la pression, on peut avoir trois valeurs du volume molaire, ou, ce qui revient au même, trois valeurs de la densité du gaz.

Les trois racines de l'équation du troisième degré peuvent être ou bien réelles toutes les trois, ou bien deux racines imaginaires et

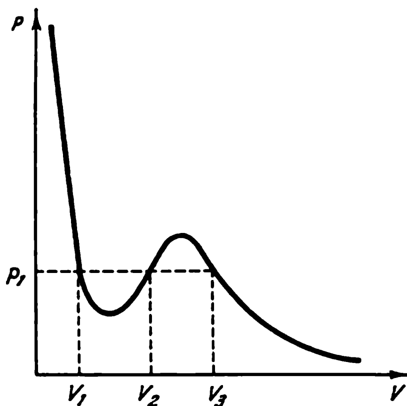


Fig. 85.

une racine réelle. Dans le cas particulier, pour des valeurs correspondantes des coefficients de l'équation, les trois racines réelles peuvent être égales l'une à l'autre (racines multiples); dans ce cas le premier membre de l'équation est un cube exact.

Les racines imaginaires de l'équation de Van der Waals ne peuvent avoir de sens physique et on ne s'y intéressera pas.

Pour saisir la signification des racines de l'équation de Van der Waals, le plus simple est d'étudier les isothermes de l'équation (65.5), c'est-à-dire la dépendance de la pression p du volume molaire (ou spécifique) V à température constante et de les confronter avec les isothermes obtenues de façon empirique.

A la différence de l'isotherme d'un gaz parfait représentée par une hyperbole, l'isotherme correspondant à l'équation (65.5), qu'on appellera *isotherme de Van der Waals*, a la forme donnée sur la figure 85. Cette courbe constituant une représentation graphique de l'équation du troisième degré présente un maximum et un minimum, de sorte qu'à la valeur donnée de la pression, par exemple à p_1, il

correspond trois valeurs du volume molaire : V_1, V_2 et V_3. Il est naturel d'admettre qu'à la valeur minimale du volume (à la densité maximale) correspond l'*état liquide*, tandis qu'à la valeur maximale correspond l'*état gazeux*. Il reste à éclaircir la signification du troisième état de volume V_2.

Il y a une différence sensible entre l'isotherme de Van der Waals et l'isotherme empirique, comme le montre la figure 86 sur laquelle, à une échelle arbitraire, sont tracés en ligne continue l'aspect caractéristique de l'isotherme empirique et en ligne pointillée l'isotherme de Van der Waals. On voit aussitôt qu'à la place du palier *abc*, l'isotherme de Van der Waals offre dans ce domaine de la courbe une boucle caractéristique avec un maximum et un minimum.

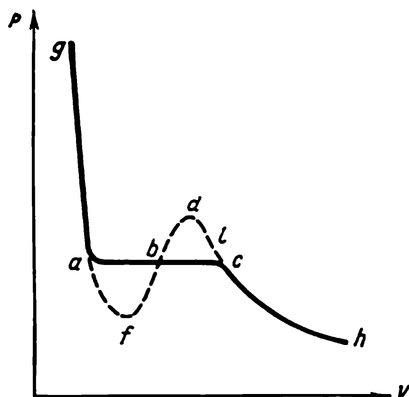


Fig. 86.

Cette différence importante s'explique facilement, si l'on analyse correctement cette isotherme.

Notons avant tout que les secteurs *hc* et *ag* de l'isotherme de Van der Waals coïncident (du moins de façon qualitative) avec les secteurs correspondants de l'isotherme empirique. Rappelons que le secteur *hc* correspond à l'état gazeux, tandis que le secteur *ag* correspond à l'état liquide. Il s'ensuit donc directement de l'équation de Van der Waals l'existence de deux phases de la substance. Pourquoi donc ne voit-on pas se manifester dans l'expérience la troisième phase, représentée, par exemple, sur l'isotherme de Van der Waals par le point *b* ?

Il est facile de constater que les états répondant aux points situés sur le secteur *fbd* de la courbe ne peuvent exister, car ce secteur se caractérise par une dépendance inhabituelle du volume de la pression : avec l'augmentation de la pression le volume ne diminue pas mais croît. Il est évident qu'il ne peut exister dans la nature de subs-

tance qui avec l'accroissement de la pression augmenterait son volume, c'est-à-dire diminuerait sa densité. L'état de la substance avec des propriétés aussi bizarres doit inévitablement être très instable.

En effet, supposons qu'on soit arrivé d'une manière ou d'une autre à réaliser un tel état, et supposons qu'en un endroit quelconque de cette substance, pour des raisons aléatoires, la pression se soit élevée de manière aussi faible que l'on veut. Ces faibles variations aléatoires sont non seulement possibles mais sont aussi inévitables. Mais alors cette augmentation de pression doit entraîner une augmentation de volume qui, à son tour, se traduira par un nouvel accroissement de pression, etc. et ceci tant que la substance ne passe à l'état correspondant au point *d*, à partir duquel la dépendance du volume de la pression se met à suivre son cours normal.

Pour des raisons identiques, une diminution aléatoire, aussi petite que l'on veut, de la pression entraînera une transformation spontanée de la substance en l'état correspondant au point *f*.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les états possibles selon l'équation de Van der Waals et correspondant au secteur *fbd* ne s'observent pas dans la réalité. Quant aux états correspondant aux secteurs de l'isotherme *cd* et *af*, tout en n'étant pas aussi instables, ils sont tout de même moins stables que les états correspondant au secteur *abc*. On peut même réaliser ces états, mais à des conditions spéciales.

La substance dont l'état correspond aux points du secteur de la courbe *cd* (voir fig. 86) se trouve à l'état gazeux puisque le secteur *cd* est le prolongement de la branche *hc* de l'isotherme. Toutefois la pression du gaz (de la vapeur) dans quelconque de ces états est supérieure à la tension de la vapeur saturée à la même température, ce qui n'est pas naturel.

Cet état singulier de la substance s'observe en réalité, par exemple, avec le refroidissement rapide d'une enceinte fermée contenant de l'air avec des vapeurs d'eau. Il faut seulement éliminer soigneusement de l'air les traces de poussières et s'assurer qu'il ne contienne pas de charges électriques. Dans ces conditions, malgré le refroidissement et, partant, la diminution de la tension des vapeurs saturées de l'eau, ces dernières ne se condensent pas durant un temps assez long, demeurant à l'état gazeux. C'est cet état qui correspond aux points du secteur *cd*, la vapeur étant *sursaturée*, c'est-à-dire que sa quantité est supérieure à celle nécessaire à sa saturation. Aussi cette vapeur est-elle appelée *sursaturée* ou *surfondue*. En fin de compte, au bout d'un certain temps, il apparaîtra sur les parois du récipient des gouttes d'eau témoignant de la décomposition de la vapeur sursaturée en eau et en vapeur saturée à la température donnée. On expliquera dans la suite pourquoi l'état de vapeur sursaturée est moins stable que celui de la vapeur saturée mélangée au liquide.

Quant aux états de la substance se rapportant aux points du secteur *af* de l'isotherme de Van der Waals, il est pratiquement encore plus difficile de les réaliser et, toujours, du fait de leur grande instabilité.

Les points de ce secteur correspondent à l'état liquide, le secteur *af* étant le prolongement de la branche *ag*. On appelle souvent cet état de la substance *liquide surchauffé*. Cette dénomination n'est pas heureuse, car d'habitude on appelle liquide surchauffé un liquide remplissant un récipient ouvert et chauffé à une température dépassant la température d'ébullition, mais ne se trouvant pas en ébullition. Mais dans ce cas le liquide s'évapore librement, c'est-à-dire change de masse. Or ce qui nous intéresse ici c'est le comportement d'une *masse déterminée* (par exemple, d'une mole) de liquide ou de

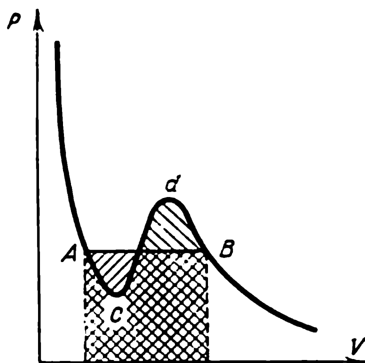


Fig. 87.

vapeur occupant un récipient fermé, lorsqu'on ne peut parler d'ébullition.

Les états correspondant aux secteurs *cd* et *af*, pour les différencier des états *instables* du secteur *fbd*, s'appellent états *métastables*.

Ainsi donc la différence entre l'isotherme de Van der Waals et l'isotherme empirique peut s'expliquer: les états correspondant à la racine V_2 de l'équation d'état ne s'observent pas dans l'expérience à cause de leur instabilité ou métastabilité. A la température donnée (pour l'isotherme considérée), c'est seulement à une valeur déterminée de la pression, notamment à la pression de la vapeur saturée, qu'à cette racine correspond l'état stable, celui de la vapeur en équilibre avec le liquide, c'est-à-dire l'état diphasé.

On ne peut déduire de l'équation d'état de Van der Waals la position du palier de la courbe empirique par rapport au maximum et au minimum de la courbe de Van der Waals. Cela signifie qu'il est impossible de déterminer la grandeur de la pression d'équilibre

de la vapeur saturée à la température donnée. Toutefois cela peut se faire sur la base des considérations thermodynamiques générales. Comme l'a montré Maxwell, si l'on imagine une transformation de l'état A en l'état B (fig. 87), cette dernière pouvant aussi bien se réaliser suivant la courbe $ACdB$ à phase unique ou bien suivant la droite AB à deux phases, elle doit engendrer un même travail. Etant donné que le travail sur le diagramme de coordonnées p, V est égal à l'aire comprise sous les secteurs respectifs de ce diagramme, il en résulte que l'aire sous la courbe $ACdB$ doit être égale à l'aire sous la droite AB. Il s'ensuit que la droite AB doit se disposer de manière que les aires hachurées obliquement soient mutuellement égales (voir fig. 87).

La signification de l'équation de Van der Waals ne se limite pas à la description de l'existence de deux phases de la substance : la phase liquide et la phase gazeuse. Comme on va le voir plus bas, il découle directement de l'équation de Van der Waals le fait important de l'existence d'une température critique et d'un état critique.

§ 67. Température et état critiques

Au paragraphe précédent, nous avons étudié l'isotherme de Van der Waals à une certaine température arbitraire. Voyons maintenant comment varient ces isothermes en fonction des modifications de la température.

L'aspect général de variation des isothermes de Van der Waals en fonction de la température est montré à la figure 88 (on a porté sur l'axe des abscisses le volume spécifique), où, à titre d'exemple, on a reprsésenté une série d'isothermes pour le gaz carbonique. Elles sont calculées pour des valeurs des constantes a et b fournies par l'expérience :

$$a = 3{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{atm} \cdot \text{m}^6/\text{mol}, \quad b = 42{,}8 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{mol}.$$

On montrera ci-dessous comment se déterminent expérimentalement ces constantes.

Les courbes de la figure 88 montrent qu'à mesure que la température s'élève, les isothermes se disposent plus haut, ce qui est naturel et, de plus, les maximums et les minimums des isothermes se rapprochent aussi bien sur l'axe des abscisses (la différence entre les volumes respectifs diminuant) que sur l'axe des ordonnées (la différence de pressions respective diminuant). Enfin, à une température bien déterminée (31,4 °C sur la figure 88), le maximum et le minimum de l'isotherme se confondent et dégénèrent en un point d'inflexion pour les valeurs de $V = 0{,}94 \cdot 10^{-4}$ m³/mol et de $p = 73$ atm. Cela signifie qu'avec l'élévation de la température la différence entre les trois valeurs du volume correspondant à une même valeur de la pression

diminue progressivement, c'est-à-dire que la différence entre les trois racines de l'équation de Van der Waals diminue.

A une température déterminée T_c, les trois valeurs du volume se confondent (les racines de l'équation deviennent multiples). A cette température la différence entre les divers états de la substance disparaît donc. C'est justement la température critique dont l'existence, comme on l'a vu, constitue une propriété spécifique de la substance.

Il n'est pas difficile de calculer la température critique T_c, ainsi que les valeurs correspondantes de deux autres paramètres critiques,

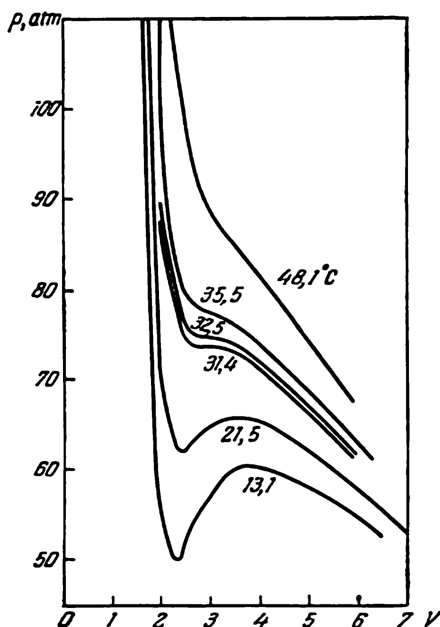


Fig. 88.

le volume critique V_c et la pression critique p_c.

En effet, pour les valeurs de $T = T_c$ et de $p = p_c$, le premier membre de l'équation de Van der Waals (66.1), c'est-à-dire l'expression

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right) V^2 + \frac{a}{p_c} V - \frac{ab}{p_c},$$

doit être un cube exact et il peut donc prendre la forme suivante:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right) V^2 + \frac{a}{p_c} V - \frac{ab}{p_c} = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3. \quad (67.1)$$

Cette égalité est identiquement satisfaite, si dans les deux membres les coefficients des mêmes puissances de V sont mutuellement égaux

$$b+\frac{RT_c}{p_c}=3V_c, \quad \frac{a}{p_c}=3V_c^2, \quad \frac{ab}{p_c}=V_c^3.$$

En résolvant ce système d'équations, on obtient les valeurs des paramètres critiques exprimées en fonction des constantes a et b:

$$p_c=\frac{a}{27b^2}, \quad V_c=3b, \quad T_c=\frac{8a}{27Rb}. \tag{67.2}$$

Les résultats identiques, ainsi que d'autres corollaires peuvent être obtenus en procédant à une analyse mathématique plus détaillée de l'équation de Van der Waals. Pour le faire, écrivons-la sous la forme:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}. \tag{67.3}$$

Cherchons tout d'abord les valeurs du volume correspondant au maximum et au minimum sur l'isotherme de Van der Waals. En ces deux points la première dérivée de la pression par rapport au volume est nulle:

$$\frac{\partial p}{\partial V}=0.$$

Dérivant l'égalité (67.3) et égalant la dérivée à zéro, il vient

$$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=\frac{2a}{(V-b)^2}\left[\frac{(V-b)^2}{V^3}-\frac{RT}{2a}\right]. \tag{67.4}$$

Il s'ensuit que la condition $\frac{\partial P}{\partial V}=0$ est satisfaite pour

$$\frac{(V-b)^2}{V^3}=\frac{RT}{2a}. \tag{67.5}$$

Cette égalité est une équation cubique. Il en résulte que pour tout T, c'est-à-dire pour toute isotherme, il y a trois valeurs de V pour lesquelles elle passe par un maximum ou un minimum. L'une de ces valeurs correspond évidemment au minimum et l'autre au maximum de l'isotherme; leur existence a été montrée avec la construction directe des isothermes. Quant à la troisième valeur, c'est-à-dire le troisième extremum, il se situe dans le domaine de $V < b$ et, par suite, n'a pas de sens physique.

Montrons maintenant qu'à une certaine valeur de la température $T = T_c$, le maximum et le minimum de l'isotherme se confondent et au point de leur fusion la courbe présente un point d'inflexion, c'est-à-dire qu'en ce point la seconde dérivée devient également nulle.

Pour cela, cherchons la valeur de la seconde dérivée $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$ aux points où la première dérivée devient nulle. La seconde dérivée de p

en V est :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \quad (67.6)$$

Aux points où $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$, la condition (67.5) est satisfaite. Portons maintenant dans (67.6) la valeur de T tirée de (67.5). On obtient alors :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{\frac{RT}{2a}=\frac{(V-b)^2}{V^3}} = \frac{2a(3b-V)}{V^4(V-b)}. \quad (67.7)$$

Il en découle que $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$ pour $V = 3b = V_c$.

Si l'on porte cette valeur de V dans (67.5), on obtiendra alors pour T au point d'inflexion :

$$T = \frac{8a}{27Rb} = T_c.$$

Par conséquent, pour

$$T = T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{et} \quad V = V_c = 3b$$

l'isotherme de Van der Waals possède un point d'inflexion pour lequel

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0.$$

Il est évident que $T_c = 8a/27Rb$ est la température critique.

Il s'ensuit de l'équation (67.4) que pour $T > T_c$ la dérivée $\frac{\partial p}{\partial V} <$ < 0 à toutes les conditions, car pour $T = T_c$ l'expression entre parenthèses dans le second membre de (67.4) est nulle. Cela signifie qu'au-dessus de la température critique T_c, l'isotherme est une courbe de décroissance monotone (la dérivée demeurant toujours négative).

La valeur de la pression critique p_c s'obtient de l'équation même de Van der Waals en y portant les valeurs trouvées de T_c et de V_c :

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

On a ainsi obtenu par une autre voie les formules (67.2) pour les paramètres critiques.

Par cette voie on peut établir la variation de la distance séparant le maximum du minimum avec le passage d'une isotherme à l'autre. Il suffit dans ce but d'obtenir l'équation de la courbe passant par les maximums et les minimums des isothermes. Elle est représentée en pointillé sur la figure 89 (comme on l'a vu plus haut, cette courbe sépare le domaine des états à deux phases).

Il est évident que les points de cette courbe doivent en même temps satisfaire à l'équation de Van der Waals

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

et à l'équation (67.5). En éliminant de ces deux équations T, on

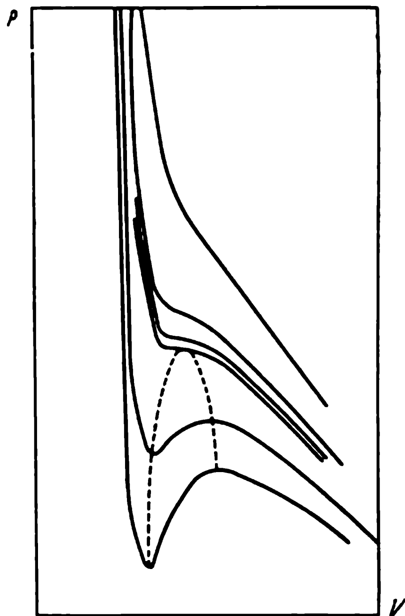


Fig. 89.

obtient l'équation qui nous intéresse:

$$p=\frac{a\,(V-2b)}{V^3}.$$

C'est précisément l'équation de la courbe passant par les maximums et les minimums des isothermes. Le maximum de cette courbe s'obtient en prenant la dérivée en V et en l'égalant à zéro:

$$\frac{\partial p}{\partial V}=\frac{2a\,(3b-V)}{V^4}=0. \qquad (67.8)$$

D'où

$$V=3b=V_c,$$

autrement dit, le maximum de la courbe en pointillé coïncide avec le point d'inflexion de l'isotherme critique qui, comme on le sait, correspond à la valeur de $V_c = 3b$.

Notons en conclusion qu'au point critique la compressibilité de la substance est égale à l'infini. En effet, la compressibilité

$$\chi=\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}.$$

Mais comme au point critique $\frac{\partial p}{\partial V}=0$, il en résulte que $\frac{\partial V}{\partial p}=\infty$ et, par suite, χ est égal à ∞.

§ 68. Détermination expérimentale des constantes de l'équation de Van der Waals

Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculées au moyen des équations (67.2) reliant ces constantes aux paramètres critiques, qui, de leur côté, se déterminent des expériences décrites au § 64. Ce procédé n'est pas très précis, et cela du fait que c'est précisément au voisinage de la température critique que l'équation de Van der Waals est satisfaite de manière insuffisamment exacte.

Un procédé plus précis d'évaluation des constantes a et b consiste à mesurer la dépendance entre la pression du gaz et la température à volume constant. Pour cela, il suffit d'introduire le gaz étudié dans un récipient fermé de volume connu V_0 et muni d'un manomètre et de mesurer la pression de ce gaz à des températures différentes. Après avoir obtenu à l'aide de ces expériences la courbe $p = f(T)$, on trouve la grandeur

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

(L'indice V affectant la dérivée partielle signifie que le volume du gaz est maintenu constant.) De l'équation de Van der Waals il suit que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$$

(R est la constante universelle des gaz). De là on tire

$$b=V-\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \qquad (68.1)$$

La constante a se détermine de l'équation de Van der Waals en y portant la valeur de b tirée de (68.1):

$$a=V^2\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]. \qquad (68.2)$$

Rappelons que dans les formules fournies la grandeur V est le volume molaire:

$$V = V_0\mu/M,$$

où V_0 est le volume du récipient, M, la masse du gaz occupant le récipient qu'on doit déterminer par pesée, μ, sa masse moléculaire.

L'expérience décrite doit être effectuée à une pression du gaz suffisamment grande, pour que l'écart de la loi de Gay-Lussac, d'après laquelle

$$\frac{\partial p}{\partial T}=\frac{R}{V},$$

soit sensible.

En d'autres termes, l'expérience doit être menée à des pressions pour lesquelles la grandeur b constitue une fraction importante de V.

§ 69. Confrontation de l'équation de Van der Waals avec les données de l'expérience

Bien que l'équation de Van der Waals décrive de façon correcte les principaux phénomènes de variation de la densité des gaz avec la modification de la pression et de la température, ainsi que les transformations mutuelles du liquide et du gaz, il existe également d'importantes dérogations à cette équation. Cela concerne en premier lieu la confrontation quantitative de la théorie avec l'expérience.

Tout d'abord, les constantes a et b entrant dans l'équation de Van der Waals ne constituent pas en réalité des constantes. Comme le montrent les expériences décrites au paragraphe précédent, les constantes a et b sont fonction de la température ; cela se voit, par exemple, sur le tableau 14 établi pour l'argon. Or d'après l'idée même de

Tableau 14

Dépendance des constantes a et b de l'argon de la température

Température, K	a, kg·m^5/s^2	$b\cdot 10^6$, m^3/mol	Température, K	a, kg·m^5/s^2	$b\cdot 10^6$, m^3/mol
424	0,192	61,0	466	0,169	51,0
430	0,187	59,5	486	0,160	48,0
436	0,184	58,0	506	0,153	45,0
446	0,179	55,5	526	0,147	43,0
456	0,174	53,0	546	0,142	41,0

l'équation de Van der Waals a et b doivent être des grandeurs constantes, caractéristiques de la substance étudiée.

C'est ce qui explique également la différence entre les isothermes obtenues expérimentalement et celles calculées à l'aide de l'équation de Van der Waals. On peut, il est vrai, choisir les constantes a et b de manière qu'à une valeur donnée de la température les isothermes théorique et empirique coïncident. Mais alors les isothermes pour toutes les autres valeurs de la température ne coïncideront pas.

Un autre désaccord quantitatif entre l'équation théorique et l'expérience concerne les valeurs des paramètres critiques p_c, V_c et T_c. Il s'ensuit des formules (67.2) qu'entre ces grandeurs il doit exister une relation universelle, indépendante de la nature de la substance :

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} = 2{,}67.$$

Or l'expérience nous enseigne que, bien que la grandeur RT_c/p_cV_c soit approximativement constante pour de nombreuses substances, elle est égale non pas à 2,67 mais à environ 3,7.

Enfin, au lieu de la relation déduite de l'équation de Van der Waals $V_c = 3b$, l'expérience montre que l'égalité $V_c = 2b$ se vérifie beaucoup mieux.

On ne s'arrêtera pas ici sur les autres défauts de l'équation de Van der Waals. Les exemples mentionnés prouvent de façon suffisamment claire que cette équation ne se vérifie que de manière approximative et ne convient que pour des évaluations quantitatives grossières des rapports entre les paramètres définissant l'état d'une substance réelle.

On ne mentionnera également pas les nombreuses équations d'état, plus précises. Une meilleure coïncidence avec l'expérience y est atteinte par l'introduction d'un plus grand nombre de constantes (dans l'équation de Van der Waals il n'y en a que deux) dont le sens physique n'est pas aussi clair que dans l'équation de Van der Waals.

Actuellement, on a pris l'habitude de décrire l'état d'un gaz réel au moyen d'une équation plus générale présentée sous forme de série :

$$pV = RT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \tag{69.1}$$

(elle se ramène en fait à la décomposition de l'expression de la pression en puissance de $1/V$, autrement dit de la densité). Les coefficients B, C, . . ., qui doivent être déterminés par l'expérience, sont appelés *coefficients viriels*. Ils dépendent en général de la température.

Si l'on se limite dans (69.1) aux deux premiers termes, alors pour $B = b - \frac{a}{RT}$ et à condition que $\frac{b}{V} \ll 1$, l'équation (69.1) passe à l'équation de Van der Waals.

§ 70. Equation de Van der Waals réduite. Loi des états correspondants

Les isothermes de divers gaz construites pour une même température ont, bien sûr, un aspect différent, puisque les constantes a et b, ainsi que les grandeurs critiques p_c, V_c et T_c associées à ces constan-

tes ne sont pas les mêmes pour ces gaz. Rappelons que les isothermes des gaz parfaits sont indépendantes des propriétés individuelles des gaz (si les isothermes sont tracées pour une mole).

On peut toutefois écrire l'équation de l'isotherme d'un gaz non parfait de la sorte qu'elle ne dépende pas de la nature du gaz, autrement dit, qu'elle soit universelle. Il faut pour cela que les paramètres d'état de gaz soient dans les mêmes rapports avec les paramètres critiques correspondants. En d'autres termes, tous gaz possédant des rapports identiques (ou, comme on dit, correspondants)

$$\frac{T}{T_c}=\theta, \quad \frac{p}{p_c}=\pi \quad \text{et} \quad \frac{V}{V_c}=\omega$$

seront décrits par des équations identiques. Les paramètres sans dimensions θ, π et ω sont dits *paramètres réduits*.

Portons dans l'équation de Van der Waals

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

au lieu de p, V et T respectivement πp_c, ωV_c et θT_c en exprimant p_c, V_c et T_c au moyen des grandeurs tirées de (67.2). Il vient alors:

$$\left(\pi+\frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\theta. \qquad (70.1)$$

Dans cette équation il n'y a plus de constantes caractérisant la substance. Aussi est-ce une équation universelle, applicable à toutes les substances.

L'équation (70.1) est appelée *équation d'état réduite*. Il en résulte que si les substances possèdent *deux* paramètres réduits identiques des trois, le *troisième* paramètre sera également identique pour ces substances. Cette loi porte le nom de *loi des états correspondants*. Elle exprime le fait qu'en variant l'échelle dans laquelle sont mesurées deux des trois grandeurs (par exemple, p et V) caractérisant l'état de la substance, autrement dit, en utilisant les paramètres réduits, il est possible de faire coïncider les isothermes de toutes les substances.

La loi des états correspondants est également une loi approximative, bien que sa précision soit un peu plus grande que celle de l'équation de Van der Waals elle-même, vu qu'elle ne dépend pas de la forme concrète de l'équation d'état.

A l'aide de la loi des états correspondants il est possible de calculer les isothermes inconnues de divers gaz, si l'on connaît leurs paramètres critiques et si les isothermes des autres gaz sont mesurées.

§ 71. Forces d'interaction intermoléculaires dans un gaz réel

En étudiant les propriétés du gaz parfait, on a admis que ses particules n'interagissaient pas entre elles. Mais au cours des collisions qui se produisent également dans un gaz parfait, il se manifeste

quand même des interactions. Dans un gaz parfait, elles présentent une nature bien déterminée : des forces de répulsion se manifestent entre les molécules à des distances très rapprochées et ces forces déterminent le diamètre des particules. Or quand les centres des molécules sont séparés l'un de l'autre par des distances dépassant si peu que ce soit le diamètre, ces forces ne se manifestent pratiquement plus et les molécules se déplacent librement (de façon rectiligne et uniforme) sur l'étendue de longueur du libre parcours.

L'assimilation des molécules à des billes rigides, hypothèse dont on s'est servi à maintes reprises, signifie qu'à des distances entre leurs centres égales au diamètre la force de répulsion devient infinie, ce qui interdit le rapprochement subséquent, tandis que quand la distance entre les molécules est supérieure au diamètre, il ne se manifeste entre les particules d'un gaz parfait aucune force. Dans un gaz parfait, les interactions entre les particules se réduisent donc à des forces de répulsion agissant à des faibles distances.

Dans un gaz réel, ces forces répulsives de faibles distances agissent également entre les molécules, mais à côté de ces forces se manifestent aussi des forces d'attraction dont on a tenu compte en introduisant dans l'équation d'état une correction à la pression. On peut dire pour un gaz réel que ses molécules entrent en interaction quelle que soit la distance qui les sépare dans ce gaz. C'est précisément ce qui différencie le gaz réel du gaz parfait.

Par sa nature, les forces d'interaction des molécules sont des forces électriques dues à ce que les atomes et, par suite, les molécules contiennent des particules électriquement chargées, les électrons et les noyaux. Etant donné que les charges de même nom se repoussent, tandis que les charges de signes opposés s'attirent, il devient facile d'expliquer l'existence de forces de répulsion et d'attraction entre les molécules.

Or, comme il est apparu, les forces d'interaction des molécules ne peuvent être décrites et calculées uniquement sur la base de l'interaction électrostatique des charges. La substitution de la répulsion des molécules à des faibles distances par l'attraction, avec l'augmentation de la distance, ne peut être décrite que de façon approchée comme une conséquence de l'existence simultanée de deux genres de forces. Le calcul des forces d'interaction des molécules et, en premier lieu, de leur dépendance de la distance mutuelle n'est possible qu'en faisant appel à la mécanique quantique.

Ces forces sont très différentes pour des substances variées. Et c'est pour cette raison que les constantes a et b de l'équation de Van der Waals, ainsi que les paramètres critiques qui en dépendent, surtout les températures critiques, diffèrent de façon aussi grande. C'est ainsi que les températures critiques les plus basses sont le fait des substances entre les particules desquelles agissent les forces d'attraction les plus faibles (hydrogène et hélium).

Comme le montrent la théorie et l'expérience, les forces d'attraction et de répulsion dépendent fortement des distances séparant les centres des molécules. De façon très grossière, on peut admettre que les unes comme les autres sont en raison inverse d'un certain exposant de la distance R entre les molécules:

$$F \sim \frac{1}{R^m}.$$

La différence entre les forces d'attraction et de répulsion, outre le signe, réside dans la valeur de l'exposant de R. Pour les forces d'attraction (forces de Van der Waals) $m \approx 7$, de sorte que $F \sim 1/R^7$.

Pour les forces de répulsion m prend des valeurs variant de 9 à 15. Les unes comme les autres décroissent donc rapidement avec l'augmentation de la distance séparant les molécules. Toutefois, les forces de répulsion diminuent particulièrement vite. Elles ne peuvent se manifester que dans des rapprochements directs des molécules. C'est pourquoi le modèle d'une bille rigide ne fournit que des résultats approximativement justes.

§ 72. Capacité calorifique des gaz imparfaits

On a vu (§ 24, § 25) que pour les gaz *parfaits* la chaleur molaire (ou spécifique) ne dépend ni de la température ni du volume occupé par le gaz. Cela tient au fait que l'énergie interne U du gaz parfait est indépendante du volume occupé par une mole (ou par une unité de masse) du gaz considéré, c'est-à-dire de la densité, et n'est fonction que de la température. Mais cela n'est valable que pour un gaz parfait. Pour un gaz réel, comme d'ailleurs pour tout corps, l'énergie interne U peut dépendre non seulement de la température, mais également du volume occupé par la masse de gaz considéré (voir ch. VI, § 85). Cela s'explique par le fait que dans les gaz imparfaits l'énergie interne se compose de l'énergie *cinétique* des molécules dépendant de la température et de l'énergie *potentielle* qui dépend évidemment de la distance mutuelle des molécules, c'est-à-dire de la densité.

Donc, pour un gaz imparfait l'énergie interne U d'une mole est une fonction de la température T et du volume V occupé par ce gaz:

$$U = f(T, V).$$

Dans ce cas la chaleur molaire

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

ne peut plus s'exprimer par les formules simples (25.2), (25.3) ou (27.2), (27.3).

Tâchons de calculer la capacité calorifique du gaz imparfait. Portons dans (24.1) au lieu de dQ son expression découlant du premier

principe de la thermodynamique $dQ = dU + dA$, alors

$$C = \frac{dU + p\,dV}{dT}.$$

Maintenant la variation de l'énergie interne dU est composée de deux parties: 1) de la partie dépendant exclusivement de la variation de la température à volume constant, qu'on désignera par $(dU)_V$ et 2) de la partie $(dU)_T$ ne dépendant que de la variation du volume à température constante. Il est évident que

$$(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT,$$

où $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V$ est la variation de l'énergie interne rapportée à l'unité de variation de la température à volume constant. De la même façon

$$(dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Donc

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Par suite, la capacité calorifique C est:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}. \qquad (72.1)$$

L'expression (72.1) de la capacité calorifique est une expression *générale*, applicable à tous les corps isotropes. Elle diffère de l'expression obtenue auparavant pour des gaz parfaits (25.2) par le fait qu'elle contient le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT}$ qui est nul dans le cas des gaz parfaits, vu que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. On obtient pour la capacité calorifique à volume constant C_V l'expression déjà connue déduite de (72.1):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (dV = 0). \qquad (72.2)$$

Quant à la capacité calorifique à pression constante, elle est égale à:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (72.3)$$

Toutes les grandeurs entrant dans le second membre de (72.3) peuvent être mesurées expérimentalement, à l'exception de la grandeur $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.

On peut, toutefois, montrer (ce qu'on fera au ch. VI) que la grandeur $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, caractérisant la variation de l'énergie interne avec la

variation du volume (de la densité), est liée par un rapport simple à la variation de la pression engendrée par l'échauffement du gaz à volume constant, qui se mesure facilement. Il apparaît que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Portant cette expression dans (72.3), il vient:

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (72.4)$$

soit

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Comme il fallait s'y attendre, pour le gaz parfait

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

ce qui s'ensuit directement de l'équation $pV = RT$. Pour les gaz *imparfaits*, la différence des capacités calorifiques $C_p - C_V$ peut se distinguer sensiblement de R.

CHAPITRE VI

ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE

§ 73. Etats d'équilibre

La théorie cinétique des gaz explique de façon satisfaisante nombre de phénomènes dans les gaz parfaits pour lesquels le mouvement des molécules, vu la petitesse des forces d'interaction, peut être considéré comme libre. Au cas où il n'est pas possible de négliger les forces d'interaction, comme cela s'avère pour les gaz réels, la théorie fournit une explication beaucoup moins précise des phénomènes qui s'y déroulent. C'est la conséquence du fait que dans nombre de cas le tableau détaillé des mouvements moléculaires est inconnu, car on ne peut tenir compte avec une précision suffisante de toutes les forces agissant sur les molécules. Tout système moléculaire est composé d'une énorme quantité de particules interagissant entre elles, animées de mouvements incessants et qui varient constamment leur position mutuelle. Dans ces conditions il est impossible de connaître avec précision à tout instant les forces s'exerçant sur les molécules et, partant, de décrire leur mouvement. Il est donc théoriquement impossible de déterminer la liaison entre les mouvements moléculaires et les propriétés de la substance.

Toutefois une série de propriétés de la substance, comme de nombreux phénomènes se déroulant en son sein, peuvent être étudiées sans la connaissance détaillée du mécanisme des mouvements moléculaires, si l'on ne recourt qu'à des grandeurs macroscopiques, c'est-à-dire à des grandeurs caractérisant la substance dans son ensemble et dont l'application à des particules isolées est dénuée de signification. Au nombre de ces grandeurs figurent en premier lieu la température et la pression. Comme on l'a vu auparavant, ces grandeurs n'ont de sens que si elles sont appliquées à un ensemble comprenant un grand nombre de particules. On ne peut parler de la pression ou de la température d'une molécule isolée. Cela découle déjà du fait que ces deux grandeurs se définissent par l'énergie cinétique moyenne des particules.

Une situation analogue a déjà été rencontrée en mécanique. En résolvant une série de problèmes se rapportant à un mouvement purement mécanique, il est souvent difficile de déterminer les paramètres essentiels caractérisant le mouvement, c'est-à-dire les coor-

données et les impulsions des différents corps du système pour tout moment du temps. Dans ces cas l'aide vient des lois générales régissant le système macroscopiquement. Ces lois sont les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. On peut les utiliser sans connaître en détail la nature des interactions des corps ainsi que de leur mouvement, car ces lois s'appliquent à tous les mouvements et à toutes les interactions.

De la même façon, lorsqu'on étudie les propriétés de la matière liées aux agitations thermiques des particules, on utilise également certaines lois générales qui sont toujours valables, indépendamment de la nature des mouvements des molécules, de leur interaction, de la structure de la substance. Ces lois générales concernent l'énergie, ses variations et les grandeurs associées à l'énergie.

La branche spéciale de la physique étudiant les propriétés générales de la matière liées aux agitations thermiques dans les conditions d'équilibre est appelée *thermodynamique*.

La situation particulière de la thermodynamique dans la physique est due à ce que, pour des raisons dont on parlera plus bas, toute forme d'énergie au cours de ses transformations se résout en fin de compte en l'énergie des agitations thermiques. Si, par exemple, au cours d'un mouvement mécanique l'énergie d'un corps ou d'un système de corps diminue du fait des frottements, c'est parce qu'elle se transforme en chaleur, les corps en frottement s'échauffant. De même, on voit se transformer en fin de compte en chaleur l'énergie électrique d'un courant, l'énergie lumineuse, l'énergie des réactions chimiques, etc. Toute énergie, au cours de ses transformations, peut passer par diverses formes, mais elle finira toujours par se transformer en énergie thermique.

Un intérêt pratique essentiel acquiert la transformation de l'énergie mécanique en chaleur et, vice versa, l'obtention du travail mécanique aux dépens de l'énergie thermique. Cette question sera étudiée avec un soin particulier.

Mais avant d'aborder la question et d'énoncer les lois de la thermodynamique, il nous faut éclaircir une question importante, celle de l'*équilibre*, qui est une notion introduite en thermodynamique de la manière déjà faite en mécanique.

En mécanique, on appelle équilibre l'état d'un corps se trouvant au repos (évidemment, par rapport à un système de coordonnées). En thermodynamique, la notion d'équilibre est beaucoup plus large.

Un système se trouve en équilibre thermodynamique, si les grandeurs macroscopiques définissant son état demeurent invariables (et ajoutons, égales à leurs valeurs moyennes). En premier lieu, cela concerne la pression et la température. En état d'équilibre il ne peut y avoir de phénomènes tels que la conductibilité thermique, la diffusion, les réactions chimiques, les transformations des phases.

Mais l'équilibre thermodynamique (il est également quelquefois appelé *équilibre statistique*) diffère essentiellement de l'équilibre mécanique par le fait que, malgré l'invariabilité des grandeurs macroscopiques caractérisant le système, les particules qui constituent ce dernier (atomes, molécules) n'interrompent pas leurs mouvements compliqués. Le fait que le système conserve son état invariable s'explique par le nombre énorme de ces particules.

Ainsi, par exemple, si deux corps possédant la même température sont mis en contact, alors, comme il est bien connu des expériences triviales, la chaleur ne se transmettra pas d'un corps à l'autre, les températures des corps en contact restent invariables, les corps demeurant en équilibre. Toutefois, il n'est pas exclu qu'en certains points de contact de ces corps les particules de l'un d'eux possèdent une énergie plus grande que les particules de l'autre corps. Il est évident qu'en ces points il y aura transfert de chaleur de l'un des corps à l'autre. Mais il sera immanquablement compensé par un transfert inverse en d'autres points, où la différence d'énergies est de signe contraire.

Après tout, l'énergie sous forme de chaleur, au cas de corps de même température, ne se transfère pas d'un corps à l'autre, ce qui doit être imputé au fait que le long de la surface de contact les particules dotées d'énergies individuelles les plus diverses possèdent dans les deux corps des énergies dont les valeurs moyennes sont identiques.

Il en est de même du phénomène bien connu selon lequel dans un gaz en équilibre ce dernier se répartit de façon uniforme dans tout le volume du récipient, sa densité demeurant la même en tous les points du récipient. Cela est exclusivement dû au fait que le nombre de molécules gazeuses est extrêmement grand. Si, par exemple, le récipient ne contenait que cent molécules, alors, pour un mouvement incessant et désordonné des molécules, on ne pourrait s'attendre à ce que les deux moitiés du récipient contiennent à tout instant exactement 50 molécules. Et même avec un grand nombre de particules il peut se produire certains écartements de leur répartition uniforme dans le volume en des points isolés du récipient. Seule la densité moyenne du gaz est égale et constante dans tout le volume.

Une situation analogue est rencontrée dans l'établissement de l'équilibre entre le liquide et la vapeur au sein d'une enceinte fermée. La vapeur s'accumule au-dessus du liquide en évaporation, phénomène consistant dans la libération des molécules liquides, possédant une grande vitesse, de la surface de ce dernier. Mais une partie des molécules ayant quitté le liquide peuvent au cours de leur mouvement désordonné y revenir et cela se produit d'autant plus souvent que la quantité de vapeur formée est plus grande. L'équilibre entre le liquide et la vapeur s'établit au moment où la quantité de molécules libérées du liquide en l'unité de temps devient égale au nombre de molécules ayant retourné vers le liquide. La vapeur devient

saturée, après quoi aucune variation macroscopique ne trouble plus le système, la pression et la température restant constantes. Toutefois, le départ des molécules du liquide, ainsi que leur retour de la vapeur continuent aussi après l'établissement de l'équilibre. Dans ce cas également, il se peut qu'en état d'équilibre en certaines parties du volume de la vapeur sa densité soit quelque peu différente de la moyenne, c'est-à-dire de la densité de la vapeur saturée.

Ces exemples soulignent deux particularités de l'état d'équilibre. D'abord, la notion de l'équilibre thermodynamique constitue une certaine abstraction, car, rigoureusement parlant, les paramètres d'état dans l'équilibre ne sont pas constants, mais éprouvent de faibles oscillations autour de leurs valeurs d'équilibre (valeurs moyennes). Ces oscillations, comme il a été mentionné plus haut (§ 7), portent le nom de *fluctuations*. Ensuite, on ne peut parler d'équilibre thermodynamique qu'au cas où le nombre de particules composant le système est très grand.

Notons que les lois de la thermodynamique dont il sera question dans ce chapitre ne concernent que des systèmes composés d'un grand nombre de particules.

§ 74. Transformations réversibles et irréversibles

Si, pour une raison ou une autre, le système ne se trouve pas en équilibre ou a été mis hors d'équilibre puis abandonné à lui-même (c'est-à-dire n'est plus soumis à l'action des forces extérieures), le retour à l'état d'équilibre se produit, comme le montre l'expérience, de lui-même. On peut même dire que l'état d'équilibre est précisément l'état vers lequel tend tout système moléculaire en l'absence d'action s'exerçant sur lui de l'extérieur. Le phénomène de passage à l'équilibre est appelé *relaxation*, tandis que le temps dépensé à cette transformation est dit *temps de relaxation*.

Mais quand l'équilibre s'est déjà établi, le système, comme le montre l'expérience, ne peut plus revenir par lui-même à l'état initial de déséquilibre. En d'autres termes, les variations d'état subies par le système au cours du passage à l'état d'équilibre ne peuvent s'effectuer dans le sens inverse sans l'intervention d'action extérieure.

Ainsi, par exemple, si deux corps en contact possédaient au début des températures différentes et étaient abandonnés à eux-mêmes, ces températures finissent par s'égaliser. Mais le phénomène inverse, augmentation de la différence de températures entre les corps, ne peut avoir lieu sans l'intervention de l'extérieur.

Le gaz se répartit uniformément dans tout le volume de l'enceinte et cette situation correspond à l'équilibre. Mais le gaz ne s'accumule jamais en plus grande quantité (avec une densité supérieure) dans une partie de l'enceinte plutôt que dans une autre sans l'action des forces extérieures.

De même, si l'on introduit dans un récipient deux gaz différents, alors, par diffusion mutuelle, ils se mélangeront de façon à former un mélange uniforme dans tout le volume. C'est ce qui s'appelle l'état d'équilibre. Mais pour effectuer la séparation de ces gaz, il faut dépenser de grands efforts de l'extérieur.

Les exemples donnés soulignent une particularité importante des phénomènes se déroulant dans les systèmes moléculaires, leur *irréversibilité*. Ces phénomènes moléculaires diffèrent des phénomènes purement mécaniques, qui sont rigoureusement *réversibles*.

Un phénomène est dit réversible, lorsque la transformation de l'état du système (ou du corps isolé), *réalisée en sens inverse, le fait revenir à l'état initial en passant en ordre inverse par tous les états intermédiaires de la transformation directe, l'état des corps extérieurs au système restant inchangé.*

Tous les mouvements étudiés en mécanique sont *réversibles* à l'exception de ceux qui font intervenir les forces de frottement (l'action des forces de frottement conduit à un dégagement de chaleur et le processus cesse d'être purement mécanique).

C'est ainsi, par exemple, quand une sphère rigide tombe sur une surface solide, il se produit une transformation de l'énergie potentielle de la sphère en l'énergie cinétique, de sorte qu'à l'instant où la sphère touche le support sur lequel elle chute son énergie cinétique est exactement égale à l'énergie potentielle initiale, si l'on néglige les forces de frottement contre l'air au cours de la chute de la sphère vers le bas. Le choc engendre des forces élastiques (en raison de la déformation de la sphère et du support), et si l'on laisse le processus suivre son train ces forces obligeront la sphère à effectuer un mouvement inverse vers le haut. Dans ce mouvement également l'énergie potentielle, cette fois celle de la déformation, se transformera en l'énergie cinétique du mouvement de la sphère et cette dernière remontera à la hauteur d'où elle a commencé à chuter. Ce processus peut se répéter plusieurs fois. Il est évident que le mouvement de la sphère vers le haut est le processus inverse de celui de sa chute et, en remontant, la sphère passe par les mêmes états intermédiaires, définis par ses coordonnées et vitesses, que durant sa chute, mais dans l'ordre inverse. Il s'ensuit que ce processus purement mécanique est réversible.

Il est vrai que ce processus ne se déroulera de la sorte qu'au cas où les forces de frottement contre l'air ne se manifestent pas et que la sphère et le support qu'elle a percuté soient absolument rigides. Tous ces « si » montrent que même dans l'exemple mécanique décrit le processus n'est réversible qu'en abstraction, car il n'existe pas de corps absolument rigides et les forces de frottement ne peuvent jamais être complètement éliminées, etc. Mais le mouvement mécanique, tout au moins en principe, est un phénomène réversible.

Les phénomènes ne satisfaisant pas aux conditions mentionnées de réversibilité sont dits *irréversibles*.

Citons un exemple qui permettra mieux de saisir la notion de réversibilité et d'irréversibilité des changements ou des phénomènes.

Soit un ressort, dont l'un des bouts est fixé, qui est soumis à une déformation (extension) par la force F appliquée à son autre bout (fig. 90). Le ressort, en s'allongeant, augmente son énergie potentielle aux dépens du travail de la force F. Si on interrompt l'action de la force après avoir allongé le ressort d'une certaine longueur, le ressort reviendra en sa position initiale en diminuant, en conséquence, son énergie potentielle.

Peut-on considérer le processus décrit de l'extension du ressort comme réversible?

Il est facile de constater que si l'extension du ressort est réalisée rapidement (on verra plus loin ce qu'on entend par « rapidement »),

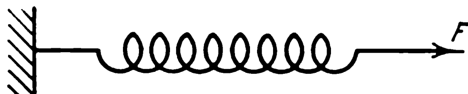


Fig. 90.

puis cesse aussitôt, le processus ne sera pas réversible.

En effet, quand la force F commence à tirer sur le ressort, c'est avant tout la partie contiguë à la force appliquée qui commence à se déformer, c'est-à-dire la partie attenante à l'extrémité libre du ressort. La déformation est progressivement transmise aux autres parties du ressort et la partie qui se déformera en dernier lieu sera celle qui est adjacente au bout fixé.

Après la cessation de l'action de la force, le ressort commencera à se rétrécir. Mais cette fois aussi la déformation de compression sera subie en premier lieu par la partie du ressort contiguë au point d'application de la force, car, sans aucun doute, c'est cette partie qui « ressentira » la première que la force a cessé d'agir. De cette partie la déformation se transmettra progressivement le long du ressort jusqu'à ce que la situation initiale se rétablisse.

Ainsi donc, quoique le processus de compression s'effectue en sens inverse, le ressort ne passe pas par les états intermédiaires dans l'ordre inverse: dans le premier processus la partie qui a commencé à se déformer était celle qui touchait à son bout libre et à partir de cette partie la déformation s'est transmise aux autres parties du ressort; et c'est dans le même ordre et non pas dans l'ordre inverse que le ressort s'est déformé pendant la compression, aussi l'expérience décrite de l'extension du ressort ne peut être considérée comme un phénomène réversible. L'irréversibilité se manifestera dans le fait qu'avec une rapide cessation de l'action de la force le ressort

acquerra un mouvement oscillatoire qui est irréversible : la force de frottement entraînera l'amortissement des oscillations et leur énergie se transformera en chaleur.

Pour la même raison, une rapide compression ou dilatation du gaz, de nature isotherme ou adiabatique, ne sont pas des phénomènes réversibles. Comme dans le cas du ressort, l'irréversibilité du phénomène consiste dans le fait que l'ordre de succession des états intermédiaires dans les processus direct et inverse s'avère le même.

On range également au nombre des phénomènes irréversibles la détente du gaz dans le vide, non équilibrée par des forces extérieures. Sont aussi irréversibles tous les phénomènes de transfert : conductibilité thermique, diffusion, frottement interne.

§ 75. Processus quasi statiques

Pour ce qui est des notions de réversibilité et d'irréversibilité, rappelons ce qui a été dit au chapitre II à propos des processus quasi statiques (p. 110).

Dans certains cas les phénomènes qui, dans des conditions déterminées, se déroulent de façon irréversible peuvent devenir réversibles dans d'autres. Ainsi, par exemple, le processus décrit plus haut de l'allongement du ressort peut être conduit de façon réversible. Il suffit pour cela que la force extérieure détendant le ressort augmente continûment, de manière qu'à chaque instant donné elle soit égale et opposée à la force élastique du ressort même. Autrement dit, il faut qu'à chaque instant donné le ressort se trouve en état d'équilibre. A cet effet, l'extension doit s'effectuer de façon si lente, pour que la déformation ait le temps de se transmettre le long de toute la longueur du ressort en demeurant constamment la même en tous les points. Le ressort sera alors à tout instant en équilibre. En principe, le processus doit s'opérer de façon infiniment lente. Pratiquement le temps d'extension doit être plus grand que celui de la relaxation. Si la durée d'extension est inférieure au temps de relaxation, l'équilibre n'a pas le temps de s'établir, le processus devenant trop rapide pour être réversible.

Rappelons que *les processus au cours desquels le système demeure tout le temps en état d'équilibre sont appelés quasi statiques.* Il devient évident que ces processus, puisque tous les états intermédiaires sont équilibrés, constituent des phénomènes réversibles.

Dans les exemples cités plus haut de la compression et de l'extension du ressort ou du gaz, le temps de relaxation est le temps de la propagation du son, puisque les ondes sonores sont des extensions et des compressions se propageant dans le corps.

La détente du gaz ou sa compression au moyen, par exemple, d'un piston seront quasi statiques, si la vitesse de déplacement du piston est petite devant celle du son dans le gaz, car à cette condition la

pression a le temps de s'égaliser dans toute l'étendue du volume gazeux. Comme on l'a vu (p. 111), le travail d'extension du gaz est dans ce cas maximal.

Rappelons encore une fois que les processus quasi statiques peuvent se représenter par une courbe pression-volume ou, par exemple, par une courbe pression-température. Quant au processus irréversible, il ne peut être représenté par une telle courbe. C'est que si le processus n'est pas équilibré (n'est pas quasi statique), on ne peut parler de pression ou de température déterminées correspondant à la valeur donnée du volume. Tous les processus se déroulant naturellement, comme, par exemple, le transfert de chaleur d'un corps chauffé à un corps froid, l'égalisation de la concentration dans des mélanges gazeux, etc., sont toujours des phénomènes irréversibles et ne sont donc pas des processus quasi statiques.

§ 76. Irréversibilité et probabilité

On voit donc que les processus liés aux agitations thermiques des molécules diffèrent des mouvements mécaniques par le fait qu'ils sont en général irréversibles.

Or, de par leur nature les mouvements des molécules obéissent, du moins en première approximation, aux lois de la mécanique, et on a utilisé ces lois pour la déduction des équations fondamentales de la théorie cinétique des gaz parfaits. Une question se pose tout naturellement, comment un ensemble de particules qui, isolément, se conforment aux lois mécaniques et dont le mouvement est, par conséquent, réversible n'est susceptible que de variations irréversibles (si l'on exclut les processus quasi statiques qui ne se développent pas spontanément) ?

Comme on va le voir, la raison de ce phénomène est l'énormité du nombre de particules et le désordre complet de leurs mouvements. Pour éclaircir la cause de cette différence qualitative due à la variation quantitative du nombre de particules, prenons l'exemple suivant.

Soit un récipient de volume V rempli d'air. Divisons en pensée le volume du récipient, disons, en cinq parties, chacune de volume V', et introduisons dans l'une d'elles, dans la partie inférieure par exemple, marquée par des hachures (fig. 91), une molécule étrangère, celle de l'éther par exemple. En participant avec les molécules de l'air aux agitations thermiques désordonnées, la molécule considérée quittera bientôt le volume isolé et, poursuivant son mouvement, parcourra toutes les cinq parties du récipient, y compris la partie qu'elle vient de quitter.

Si l'on se demande si le passage de la molécule d'éther du volume hachuré V' dans le volume non hachuré est un phénomène réversible, on est obligé de répondre par l'affirmative, car, sous peu, sans aucu-

ne intervention extérieure la molécule considérée réapparaîtra dans la partie du volume du récipient qu'elle a quittée. Et si l'on enregistre chaque seconde sa position, il n'y a pas de doute qu'en l'une des cinq observations environ on la découvre dans le volume V'. En utilisant la notion de probabilité, introduite auparavant (p. 61), on peut affirmer que la probabilité de trouver la molécule dans le volume V' est 1/5. Cette probabilité est suffisamment grande pour considérer ce processus comme réversible, susceptible de se dérouler dans les deux sens.

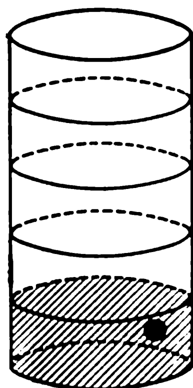


Fig. 91.

Si maintenant on introduit non pas une mais deux molécules d'éther, la probabilité de leur présence simultanée dans le volume V' d'après le théorème de la multiplication des probabilités (deux molécules se déplacent indépendamment l'une de l'autre et l'on doit appliquer ici ce théorème) est $(1/5)^2$. Cette probabilité est déjà beaucoup plus faible et le processus de transfert des molécules de V en V' ne peut être considéré comme réversible qu'avec une moindre rigueur. Si l'on introduit 3, 4, 5, . . . molécules d'éther, la probabilité de les rencontrer de nouveau dans le volume initial sera respectivement

$$\left(\frac{1}{5}\right)^3; \quad \left(\frac{1}{5}\right)^4; \quad \left(\frac{1}{5}\right)^5; \quad \ldots$$

Avec l'accroissement du nombre de particules d'éther introduites dans V', la probabilité de les y rencontrer de nouveau devient de plus en plus faible. Et, par suite, le processus naturel de brassage des particules d'éther et de l'air devient de moins en moins réversible.

La situation s'éclaircira davantage si l'on raisonne en langage du temps. Supposons qu'une molécule ayant quitté V' y retourne au bout de 2 secondes. Pour voir le retour non pas d'une mais de deux molécules, il faut déjà 2^2 s, de trois molécules 2^3 s, etc. Mais si le nombre de molécules d'éther est 100, il faudra, pour voir leur retour simultané dans V', attendre 2^{100} s, qui est un nombre possédant plus de trente signes et cette durée est des millions de fois supérieure à l'âge de la Terre. Or dans la nature le nombre de particules n'est généralement pas de 100 ni même de 1000, mais des milliards, des dizaines, des centaines et des milliers de milliards. Il est clair que le processus de diffusion d'un gaz dans l'autre peut être considéré comme complètement irréversible, quoiqu'en principe le processus réversible spontané soit possible. Mais il est tellement peu probable que pratiquement il peut être considéré comme tout à fait impossible.

En généralisant l'exemple qu'on vient de donner, on peut dire que si du volume V on isole le volume V' égal à la 1/m-ème partie de V,

$$V' = V/m,$$

la probabilité W de ce que N particules se retrouveront dans cette partie isolée est alors $\left(\frac{1}{m}\right)^N$, et si N est grand, la probabilité W est très faible.

Supposons maintenant que dans une enceinte vide, sans gaz, de volume V on isole un volume $V' = V/m$ séparé du reste du volume par une cloison. Introduisons N molécules gazeuses dans le volume V' et enlevons la cloison. Il est évident que les particules gazeuses occuperont alors tout le volume V. Si la température est maintenue constante, la dilatation du gaz du volume V' au volume V sera isotherme. Cette dilatation traduit une variation d'état du gaz et on doit dès lors parler de la *probabilité* plus ou moins grande *de l'état*.

Dans le cas considéré il s'agit du passage de l'état auquel le gaz se concentre dans le volume V' (état V') à l'état quand il occupe le volume V (état V). La probabilité W du premier de ces états est, comme on l'a vu, $(1/m)^N$ ou, puisque $m = \frac{V}{V'}$, il vient

$$W = (V'/V)^N. \tag{76.1}$$

En ce qui concerne V, comme le gaz ne peut se trouver nulle part que dans V (car V' est également une partie de V), la probabilité de cet état est l'unité. Cela découle d'ailleurs de la formule (76.1), si l'on y pose $V' = V$.

Les probabilités W des états auxquels le gaz se concentre dans une partie du volume au lieu de l'occuper en entier pour des grandes valeurs de N (or le nombre de particules de la substance est pratiquement toujours grand) sont extrêmement petites, même si V' diffère peu de V.

Calculons, en guise d'exemple, la probabilité W de ce que le gaz, à la pression atmosphérique et à la température ambiante ($T = 300$ K), remplisse uniformément un récipient de volume $V = 1$ cm^3, à l'exception de sa milliardième partie. Cela signifie que

$$\frac{V-V'}{V} = 1 - \frac{V'}{V} = \alpha = 10^{-9}.$$

Le nombre de molécules

$$N = \frac{p}{kT} \approx 2{,}4 \cdot 10^{19},$$

alors d'après (76.1)

$$W = (V'/V)^N = (1 - \alpha)^N. \tag{76.2}$$

Servons-nous de la formule connue pour des petites valeurs de α (ici $\alpha = 10^{-9}$):

$$\lim_{\alpha \to 0} (1-\alpha)^{-1/\alpha} = e = 10^{\mathrm{Log}\, e} = 10^{0,43}$$

(e étant la base des logarithmes naturels), (76.2) peut alors se transformer en:

$$W = \left(\frac{V'}{V}\right)^N = (1-\alpha)^N = \frac{1}{(1-\alpha)^{-\frac{1}{\alpha}N\alpha}} \approx$$

$$\approx \frac{1}{10^{0,43\cdot 2,4\cdot 10^{19}\cdot 10^{-9}}} \approx \frac{1}{10^{10^{10}}}.$$

Le dénominateur de cette fraction est l'unité munie de dix milliards de zéros. Il est d'autant moins probable que les molécules gazeuses s'accumulent dans un volume constituant une fraction infime du volume du récipient. C'est la raison de l'irréversibilité des phénomènes se déroulant de façon naturelle. Si le gaz se répartit spontanément dans tout le volume de l'enceinte, sans jamais se concentrer dans une partie de ce volume, cela ne veut pas dire que cette seconde situation est en principe impossible. Au contraire, les lois de la mécanique auxquelles obéissent les particules autorisent les deux situations, mais par suite du grand nombre de particules la probabilité de l'une d'elles est si faible que pratiquement il est impossible de l'observer.

Les arguments avancés se rapportaient au cas particulier de distribution des particules dans un volume. Mais ils peuvent être évidemment appliqués à tout autre phénomène, auquel participe un grand nombre de particules. La concentration spontanée des molécules dans une petite partie du volume du récipient est aussi peu probable que le transfert spontané de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ou la séparation spontanée des composants du mélange gazeux. Dans tous ces cas c'est le passage à l'état d'équilibre dont la probabilité est très grande qui s'effectue de façon spontanée. Mais la transformation inverse en un état non équilibré ne se produit pratiquement jamais, car sa probabilité est très faible.

L'irréversibilité des processus dans les systèmes moléculaires composés d'un grand nombre de particules, dont chacune obéit aux lois de la mécanique, c'est-à-dire se déplace de manière réversible, s'explique donc exclusivement par l'existence d'un grand nombre de molécules. Si elles avaient été peu nombreuses, le système n'aurait pas comporté de phénomènes irréversibles.

Quant aux processus quasi statiques, puisque l'évolution vers l'état d'équilibre s'effectue dans ces cas par des états intermédiaires en équilibre, ils peuvent évoluer indifféremment dans toute direction.

§ 77. Transformations réciproques des énergies mécanique et thermique

Les notions d'équilibre, de réversibilité et d'irréversibilité des phénomènes sont des notions générales applicables à tous les phénomènes se déroulant dans la nature.

Un des phénomènes souvent observés dans la nature est la transformation, au cours de l'évolution d'un système quelconque vers l'équilibre, de l'énergie mécanique en chaleur. Un exemple de cette transformation nous est fourni par le dégagement de la chaleur au cours du frottement. Rappelons qu'on appellera ici et dans la suite énergie mécanique l'énergie macroscopique, c'est-à-dire l'énergie cinétique du mouvement des corps et leur énergie potentielle, due aux forces s'exerçant sur ces corps. Par contre, l'énergie cinétique des agitations thermiques des molécules et l'énergie potentielle de leur interaction sera appelée énergie interne. Le dégagement de chaleur aux dépens de l'énergie mécanique est donc un processus de transformation de l'énergie macroscopique en l'énergie microscopique des agitations thermiques.

Le phénomène inverse, c'est la transformation de la chaleur en l'énergie mécanique ou, ce qui revient au même, l'obtention de l'énergie mécanique aux dépens de la chaleur. A son époque la découverte des procédés d'obtention du travail mécanique aux dépens de la chaleur a marqué l'avènement d'une nouvelle ère de l'histoire de la civilisation. L'époque contemporaine est marquée par l'avènement d'une ère non moins importante, celle de l'utilisation de l'énergie nucléaire pour l'obtention du travail. Mais l'énergie nucléaire est aussi actuellement transformée en travail mécanique non pas directement mais par l'intermédiaire de la chaleur. Tout cela montre l'importance de l'étude des lois générales régissant les transformations réciproques des énergies mécanique et thermique.

La thermodynamique s'est créée historiquement comme une branche des sciences physiques étudiant les relations entre les énergies mécanique et thermique. Par la suite, la thermodynamique est devenue une science qui étudie les relations entre l'énergie thermique et toutes les autres formes d'énergie: chimique, électrique, énergie du rayonnement, etc.

Dans les paragraphes suivants on se limitera à l'étude des lois générales reliant les énergies thermique et mécanique.

§ 78. Premier principe de la thermodynamique

La première loi liant l'énergie thermique et l'énergie mécanique est le principe de conservation de l'énergie que nous avons déjà étudié en détail en rapport avec le gaz parfait (voir p. 107). Cette loi

est précisément appelée premier principe de la thermodynamique. Rappelons encore une fois le contenu de cette loi.

Si l'état d'un système varie par suite de l'apport d'une certaine quantité de chaleur dQ, cette variation de l'état s'accompagnant de la production par le système d'un travail dA, le principe de conservation de l'énergie postule alors: la quantité de chaleur reçue est égale à la somme du travail fourni et de la variation de l'énergie interne du système. Mathématiquement le principe de conservation de l'énergie s'exprime sous la forme:

$$dQ = dU + dA. \tag{78.1}$$

Comme on l'a vu,

$$dA = p\,dV.$$

La formule (78.1) peut également être écrite ainsi:

$$dU = dQ - dA.$$

S'il s'agit non pas d'une petite variation élémentaire mais d'une variation d'état macroscopique, il faut alors sommer tous les dQ et tous les dA et calculer ainsi la variation de l'énergie interne dans la transformation du système, par exemple, de l'état 1 en l'état 2:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA.$$

Il est important de noter ici que la quantité de chaleur apportée, ainsi que le travail effectué par le système (ou sur le système), dépend du mode de transformation de l'état 1 en l'état 2. Quant à la variation de l'énergie dU, elle ne dépend évidemment pas du mode de transformation et n'est fonction que des états initial et final. Aussi peut-on écrire

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA,$$

mais on se gardera d'écrire

$$\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1 \quad \text{ou} \quad \int_1^2 dA = A_2 - A_1.$$

Cela signifie que dans chaque état le système possède une valeur déterminée de l'énergie interne U, mais on ne peut dire qu'il possède une quantité déterminée de chaleur ou de travail. Aussi appelle-t-on pour cela l'énergie interne *fonction d'état*. Or Q et A ne sont pas des fonctions d'état, ils sont des fonctions du *processus* de variation d'état *).

---

*) Mathématiquement cela signifie qu'à la différence de dU les quantités dA et dQ ne sont pas des différentielles totales.

Une importance particulière acquièrent les processus *cycliques* (ou *circulaires*) au cours desquels le système, après avoir parcouru toute une série d'états, revient à l'état initial. Dans ce cas $\oint dU = 0$. Mais cela ne signifie évidemment pas que Q et A sont aussi nuls. Dans un processus cyclique, le corps peut recevoir ou céder une certaine quantité de chaleur, il peut effectuer un travail ou un travail peut être accompli sur lui, mais la variation de l'énergie interne sera égale à zéro.

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit dans ce cas ainsi :

$$\oint dQ = \oint dA,$$

où le signe $\oint$ signifie l'intégration sur un contour fermé.

Le premier principe de la thermodynamique est aussi bien applicable aux processus équilibrés que non équilibrés. Nonobstant le fait que ces derniers ne peuvent être représentés par une courbe, les états initial et final du système sont dans ce cas aussi suffisamment bien déterminés.

Rappelons les principales relations obtenues par l'application du premier principe de la thermodynamique à un gaz parfait.

1. Le travail accompli par une mole de gaz parfait au cours de sa détente isotherme du volume V_1 au volume V_2 est :

$$A = RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}. \qquad (78.2)$$

2. Dans une détente adiabatique, la température du gaz chutant de T_1 à T_2, le travail (rapporté à une mole) accompli par le gaz est :

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}.$$

$\gamma = C_p/C_V$ est le rapport de la capacité calorifique à pression constante à la capacité calorifique à volume constant. Rappelons que les formules données se rapportent au cas où la variation de l'état du gaz s'effectue de façon quasi statique, c'est-à-dire de façon réversible.

Il est important de noter que le premier principe de la thermodynamique ne postule pas la direction dans laquelle s'effectuent les variations d'état. D'après le premier principe, par exemple, la chaleur peut se transmettre du corps chaud au corps froid, comme du corps froid au corps chaud. Il faut seulement que l'énergie cédée par l'un des corps et l'énergie reçue par l'autre soient égales l'une à l'autre. L'irréversibilité des phénomènes de la nature ne s'ensuit donc pas du premier principe de la thermodynamique.

Les relations fournies plus haut permettent de calculer la quantité de chaleur dégagée du fait de l'accomplissement d'un travail mécanique. Comme on le sait, le résultat d'un travail mécanique peut, dans certains cas, se solder par l'apparition d'une quantité de chaleur qui lui est égale. Cela signifie que l'énergie du mouvement macroscopique se transforme tout entière en l'énergie microscopique des mouvements des molécules de la substance.

Examinons maintenant la transformation inverse de la chaleur en travail mécanique.

§ 79. Transformation de la chaleur en travail mécanique

Comme on le sait, on appelle chaleur l'énergie transmise d'un corps porté à une température plus élevée à un corps de température inférieure, par exemple au cours de leur contact. Ce transfert d'énergie ne s'accompagne pas par lui-même d'un travail, car il n'y a pas de déplacement de corps quelconques. Il ne conduit qu'à l'augmentation de l'énergie interne du corps, auquel est transmise la chaleur, et à la nivellation des températures, le processus de transfert cessant ensuite. Mais si la chaleur est transmise à un corps qui est susceptible de se dilater, ce corps peut alors accomplir un travail. Selon le principe de conservation de l'énergie, ce travail est égal à

$$dA = dQ - dU,$$

où dU est la variation de l'énergie interne. Un travail maximal est obtenu pour un processus isotherme quand l'énergie interne ne varie pas, de sorte que

$$dA = dQ.$$

Un travail plus grand ne peut être réalisé. Pour obtenir un travail maximal, égal à la chaleur apportée, il faut donc fournir la chaleur à un corps en dilatation de manière qu'entre ce corps et la source de chaleur il n'y ait pas de différence de températures, car, répétons-le, un processus irréversible de transmission de chaleur est incapable de transformer la chaleur en travail et ne conduit qu'à l'augmentation de l'énergie interne du corps au détriment du travail. Il est vrai que s'il n'y a pas de différence de températures entre la source de chaleur et le corps, la chaleur ne pourra alors pas se transmettre. Mais pour que la chaleur se transmette, il suffit d'une différence de températures infiniment petite, ce qui ne diffère pas pratiquement d'une isothermie complète. La transmission de chaleur dans ces conditions s'effectue de manière infiniment lente et, partant, constitue un processus réversible.

Tout cela se rapporte à un acte *unique* de transmission de chaleur au corps effectuant un travail. Répétons que dans ce cas le corps peut accomplir le travail égal à la chaleur cédée par la source. Par

exemple, si une mole de gaz parfait ayant reçu de la chaleur se dilate isothermiquement du volume V_1 jusqu'au volume V_2, il sera alors accompli un travail égal à R Log (V_2/V_1).

Mais en technique ce ne sont pas ces actes individuels de transformation de chaleur qui présentent de l'intérêt. Les installations de transformation de la chaleur en travail existant dans la réalité (machines à vapeur, moteurs de combustion interne, etc.) fonctionnent, comme on le sait, *suivant un cycle*, c'est-à-dire que la transmission et la transformation de la chaleur en travail s'y répètent périodiquement. Pour cela il faut que le corps accomplissant le travail, après avoir reçu la chaleur de la source, revienne à l'état initial pour se lancer de nouveau dans le même processus. Autrement dit, il doit accomplir des *évolutions cycliques*.

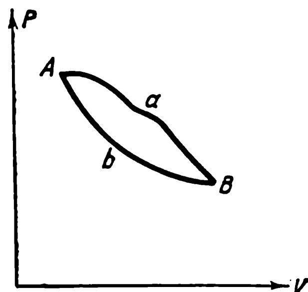


Fig. 92.

La série de changements d'état subis et aboutissant au retour à l'état primitif est appelée *cycle*.

Rappelons que si l'on caractérise l'état du corps par sa pression et son volume, on peut alors représenter cet état graphiquement par un point du diagramme $p - V$. Les variations d'état sont figurées sur ce diagramme par une ligne, par exemple, la ligne AaB de la figure 92. L'évolution cyclique (cycle) sera figurée par une courbe fermée, $AaBbA$ par exemple. Le travail accompli durant le cycle est égal à l'aire contournée par cette courbe (voir p. 109 fig. 33).

Principe de Kelvin. Une question importante se pose: peut-on dans une transformation cyclique obtenir un travail égal à la chaleur reçue de la source? A première vue il semble que rien ne s'y oppose. C'est que le cycle bouclé, le corps accomplissant le travail reprend son état primitif, son énergie interne demeure invariable et le travail doit être égal à la chaleur absorbée. En réalité, l'ensemble de faits d'expérience oblige, toutefois, à répondre par la négative à cette question. Cette réponse fut énoncée encore au siècle dernier (1854) par W. Thomson (Kelvin) sous la forme de principe général suivant:

Il est impossible de réaliser une transformation cyclique dont le seul résultat serait la transformation en travail mécanique de la chaleur empruntée à un corps quelconque sans engendrer des variations quelconques dans un autre ou d'autres corps.

D'après ce principe (se basant sur de nombreuses données expérimentales se rapportant au fonctionnement des machines thermiques), la chaleur empruntée à la source peut être transformée en travail dans une évolution cyclique sous la condition sine qua non

qu'outre cette transformation il s'effectue une variation de l'état d'un autre ou d'autres corps quelconques. Cela signifie qu'au cours de la transformation de la chaleur en travail, outre la source de chaleur à laquelle cette dernière est enlevée et le corps accomplissant le travail et auquel la chaleur est directement transmise, il doit exister un troisième corps (ou des corps). Quel est donc ce corps mystérieux et quel est son rôle dans la transformation de la chaleur en travail?

Comme il est déjà connu, pour transformer de la chaleur en travail, il faut « enlever » de la chaleur à la source et la transmettre au corps de température inférieure. Mais cette transmission n'a aucun rapport par elle-même avec un travail quelconque. Aussi cette transmission se réalise-t-elle non pas directement mais par l'intermédiaire d'un corps qui, tout en se dilatant, effectue « en chemin » un travail mécanique et reprend l'état primitif. On l'appelle *agent thermique* ou *fluide moteur*, la source de chaleur est dénommée *chaudière*, tandis que le corps de température inférieure est le *condenseur*. Ce condenseur est précisément cet « autre corps » dont il est question dans le principe de Kelvin. Il n'effectue par lui-même aucun travail mais on ne peut s'en passer, car le fluide moteur doit lui transmettre la chaleur.

L'assertion suivant laquelle l'accomplissement d'un travail dans une machine cyclique nécessite la contribution de deux corps présentant des températures différentes est dénommée *principe de Carnot*.

Mais alors pourquoi on n'avait pas besoin de ce corps complémentaire recevant la chaleur et n'accomplissant pas de travail quand on avait parlé de l'acte individuel de transformation de la chaleur en travail et pourquoi on ne peut s'en passer quand il s'agit d'une évolution cyclique?

La situation est évidemment telle parce que dans une évolution cyclique le fluide moteur doit prendre son état primitif une fois détendu et effectué le travail aux dépens de la chaleur reçue de la chaudière. Si, par exemple, le fluide moteur, en se détendant et en effectuant le travail, passe par la série d'états le long de la courbe *AaB* (fig. 92), il faut, pour qu'il revienne à son état primitif, lui imprimer une compression. Or pour cela il faut développer un travail sur le fluide moteur. Mais ce travail doit être inférieur à celui développé par le fluide au cours de la détente. Car autrement le but poursuivi par le cycle ne sera pas atteint. Or pour que le travail de la compression soit inférieur à celui de la détente, le fluide moteur doit passer au cours de la compression par une série d'états suivant la courbe se disposant au-dessous de la courbe de détente, par exemple le long de la courbe *BbA* de la figure 92. Mais la courbe inférieure sur le diagramme $p - V$ correspond à une température plus basse. Il faut donc refroidir le fluide moteur avant la compression, lui enlever une certaine quantité de chaleur et la transmettre au conden-

seur. C'est pourquoi aucune machine thermique (cyclique) ne peut se limiter à la seule source de chaleur et au fluide moteur.

Si l'on pouvait se limiter aux seuls fluide moteur et source de chaleur, on pourrait obtenir du travail des « sources » telles que l'eau des mers et des océans, l'écorce terrestre, l'atmosphère de la Terre, qui peuvent céder des quantités de chaleur pratiquement illimitées. Une machine fonctionnant aux dépens de la chaleur de ces sources et n'exigeant aucun combustible serait l'équivalent d'une machine à mouvement perpétuel (une telle machine illusoire porte le nom de machine à mouvement perpétuel de deuxième espèce). Toutefois, le principe de conservation de l'énergie ne s'oppose pas à cette machine, le travail y est accompli aux dépens de la chaleur. Mais l'expérience prouve qu'une telle machine ne peut être construite. Pour le fonctionnement d'une machine thermique cyclique, il faut un condenseur représenté par le corps de température plus basse que la source de chaleur. Généralement le rôle de ce condenseur est joué par l'atmosphère.

On reviendra à cette question plus bas.

§ 80. Cycle de Carnot

Examinons maintenant une évolution cyclique au cours de laquelle la chaleur empruntée à un certain corps peut être transformée en travail et cela de la façon la plus efficace, c'est-à-dire de manière à obtenir le travail maximal.

Pour réaliser cette évolution, il faut, comme on le sait déjà, trois corps : une source de chaleur, à laquelle la chaleur est empruntée (chaudière), un corps plus froid auquel la chaleur est cédée (condenseur) et un corps (fluide moteur) à l'aide duquel s'effectue la transmission de la chaleur et s'accomplit le travail. Supposons, pour simplifier les raisonnements, que la chaudière et le condenseur possèdent une si grande capacité calorifique que leurs températures ne varient pas quand la première cède et le second reçoit une certaine quantité de chaleur. Voyons comment dans ces conditions le fluide moteur développe en fait le travail aux dépens de la chaleur empruntée à la chaudière.

Commençons l'évolution cyclique accomplie par le fluide moteur de la position où ce dernier, comprimé jusqu'à une certaine pression, se trouve en contact avec la chaudière et, par suite, possède la même température T_0 (le point A sur la fig. 93). Il n'y a pas dans ce cas de transmission de chaleur, vu qu'il n'existe pas de différence de températures. On n'a donc pas de transmission de chaleur sans accomplissement d'un travail. Puisqu'il s'agit d'obtenir un travail maximal, on ne doit pas tolérer de tels processus dans le cycle envisagé.

Fournissons maintenant au fluide moteur le moyen de se détendre et de déplacer un corps quelconque, par exemple un piston, tout en

restant en contact avec la chaudière. La détente sera donc isotherme (courbe *AB* sur la fig. 93). Un travail sera donc développé. Il est produit aux dépens de la chaleur empruntée à la chaudière qui, grâce à sa grande capacité calorifique, ne varie pas de température.

La chaleur reçue par le fluide moteur doit maintenant être cédée au condenseur. Ce transfert ne doit pas également être effectué par un contact direct du fluide avec le condenseur, car la température du fluide se détendant de façon isotherme est supérieure à celle du condenseur et le transfert de chaleur ne s'accompagnera pas avec le contact d'un développement de travail utile. Aussi faut-il d'abord refroidir le fluide jusqu'à la température de condenseur, et ce n'est qu'après qu'on peut les mettre en contact. Or pour refroidir le fluide, il faut l'isoler de la chaudière, puis lui permettre de se détendre adiabatiquement (voir courbe *BC* de la fig. 93) jusqu'à ce qu'il atteigne la température du condenseur (la dilatation adiabatique s'accompagne d'un refroidissement des corps). Durant cette seconde phase, le fluide, en se détendant et en déplaçant, par exemple, un piston, développe un travail mécanique supplémentaire. Ce refroidissement du fluide réalisé, on le met en contact avec le condenseur. A ce point finit la première moitié du cycle durant laquelle le fluide a développé un travail utile aux dépens de la chaleur reçue de la chaudière.

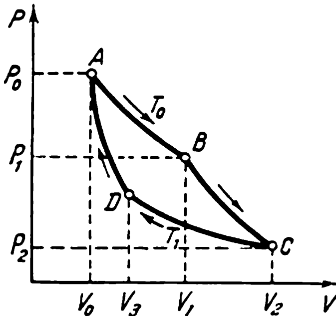


Fig. 93.

Il faut maintenant faire revenir le fluide à l'état initial, c'est-à-dire restituer la pression et la température primitives. Cela veut dire que le fluide doit de nouveau être comprimé et mis en contact avec la chaudière. Ce contact ne doit s'effectuer qu'après que la température du fluide devienne inférieure à celle de la chaudière. Le retour à l'état primitif s'effectue donc en deux temps. D'abord le fluide est comprimé, sans faire cesser son contact avec le condenseur, c'est-à-dire de manière isotherme (voir courbe *CD* sur la fig. 93). Ensuite, après avoir isolé le fluide du condenseur, on le comprime de nouveau adiabatiquement pour qu'il s'échauffe jusqu'à la température de la chaudière (voir courbe *DA* sur la fig. 93). Dans la compression adiabatique l'agent thermique s'échauffe aux dépens du travail effectué sur lui. Une fois qu'après la compression adiabatique la température du fluide devient égale à celle de la chaudière, on les met en contact et le cycle s'achève : le fluide se trouve à son état primitif et le cycle peut être repris.

L'évolution cyclique décrite comprend donc deux dilatations et compressions isothermes et adiabatiques. Au cours des dilatations

le fluide développe un travail utile; les compressions, au contraire, s'effectuent aux dépens du travail exercé sur le fluide moteur par des forces extérieures.

A toutes les phases du cycle étudié on évite le contact direct de deux corps à températures différentes et on écarte ainsi la transmission irréversible de chaleur. Tout le cycle est donc réalisé suivant le mode réversible (pour l'obtention d'une réversibilité parfaite, la détente et la compression doivent être effectuées très lentement et, en principe, de façon infiniment lente, afin de rendre les processus quasi statiques).

Le cycle décrit, effectué par le fluide moteur, porte le nom de *cycle de Carnot.*

Dans le cycle de Carnot une certaine quantité de chaleur est transmise, par l'intermédiaire du fluide moteur, de la chaudière au condenseur. Au cours de cette transmission le fluide moteur développe en outre un certain travail. De son côté, le fluide absorbe un travail développé par des forces extérieures. Obtient-on au cours de ce cycle un travail mécanique utile, autrement dit, atteint-on le but poursuivi ?

A première vue il semble que le travail fourni par le fluide au cours de sa détente dans les deux premiers temps est complètement compensé par le travail développé par les forces extérieures dans les deux temps suivants, de sorte que le travail utile est en définitive égal à zéro. En réalité, il n'est pas difficile de s'assurer que le travail positif fourni par le fluide au cours de sa détente est supérieur au travail négatif absorbé par le fluide au cours de la compression et que, partant, une partie de la chaleur cédée par la chaudière se transforme en fait en travail mécanique.

Il est facile de s'en convaincre quand le fluide moteur est un gaz parfait, pour lequel il est possible de calculer avec précision les travaux de détente et de compression. Comme on le verra, les déductions qu'on aura ainsi obtenues sont indépendantes de la nature du fluide, c'est-à-dire se vérifient pour tout corps.

Etudions donc tout le cycle de Carnot quantitativement au cas où le fluide moteur est un gaz parfait (voir fig. 93).

En qualité de fluide moteur prenons une mole de gaz parfait et soient p_0 et V_0 les grandeurs caractérisant l'état initial (c'est-à-dire le point A de la fig. 93). La température du gaz $T_0 = p_0V_0/R$ est d'après la condition posée la température de la chaudière. Désignons la température du condenseur par T_1. Donc $T_0 > T_1$.

A l'état initial le fluide est en contact avec la chaudière. Le premier temps du cycle accompli par le gaz est une détente isotherme (le contact avec la chaudière est conservé) jusqu'au volume V_1. La pression chute en conséquence suivant l'isotherme jusqu'à la valeur p_1 (point B sur la fig. 93).

Le travail positif fourni par le gaz dans la détente est:

$$A_1 = RT_0 \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0} = Q_0, \tag{80.1}$$

où Q_0 est la quantité de chaleur cédée au gaz par la chaudière. C'est aux dépens de cette chaleur que se développe le travail A_1.

Le second temps consiste dans l'isolation du gaz de la chaudière, sa subséquente détente s'opérant adiabatiquement, ce qui entraîne son refroidissement. Cette détente adiabatique est interrompue quand la température du gaz devient égale à celle du condenseur T_1. La valeur du volume jusqu'à laquelle doit se détendre le gaz peut être déterminée compte tenu de ce que pour une détente adiabatique on a l'égalité

$$T_0 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}. \tag{80.2}$$

On peut donc trouver le volume V_2 de l'égalité

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}. \tag{80.3}$$

La pression varie dans ce cas suivant l'adiabatique jusqu'à la valeur p_2 (point C sur la fig. 93). Le travail fourni par le gaz dans ce second temps du cycle est égal à (voir p. 132)

$$A_2 = \frac{RT_0}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] = \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1}. \tag{80.4}$$

Dans le troisième temps du cycle le gaz est isothermiquement comprimé par des forces extérieures à la température T_1 du condenseur du volume V_2 au volume V_3. Le travail fourni dans ce cas *au gaz* est

$$A_3 = RT_1 \operatorname{Log} \frac{V_3}{V_2} = -RT_1 \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_3} = Q_1. \tag{80.5}$$

Aux dépens de ce travail il est dégagé une chaleur Q_1 qui est transmise au condenseur avec lequel le gaz entre en contact.

Enfin la dernière transformation subie par le gaz pour revenir à l'état primitif est la compression adiabatique jusqu'au volume initial V_0 et la pression p_0 auxquels sa température devient égale à T_0. A cet effet il faut que le gaz se comprime durant le temps précédent jusqu'au volume V_3 défini par l'égalité

$$\left(\frac{V_3}{V_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}, \tag{80.6}$$

puisqu'on a toujours $T_1 V_3^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$.

Le travail de compression durant le dernier temps du cycle est égal à

$$A_4 = \frac{R(T_1 - T_0)}{\gamma-1} = -\frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1}. \tag{80.7}$$

Le gaz est de nouveau dans son état initial, le cycle de Carnot est bouclé et le gaz peut recommencer le processus.

Quel est donc le résultat de ce cycle? Dans quelle mesure est atteint le but poursuivi: la transformation de la chaleur en travail mécanique?

Le travail total A produit et absorbé par le gaz est évidemment égal à

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Des égalités (80.1), (80.4), (80.5) et (80.7) on obtient:

$$A = RT_0 \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} - RT_1 \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_3} - \\ - \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} = RT_0 \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0} - RT_1 \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_3}.$$

Il s'ensuit de (80.3) et de (80.6) que $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_0}$ ou que $\frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3}$. Notons ce rapport par r. Il vient alors

$$\operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0} = \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_3} = \operatorname{Log} r. \tag{80.8}$$

Etant donné que $V_1 > V_0$ et $V_2 > V_3$, on a $\operatorname{Log} r > 0$.

Le travail total est donc égal à

$$A = R(T_0 - T_1) \operatorname{Log} r, \tag{80.9}$$

et comme $T_0 > T_1$, on a $A > 0$. Il s'ensuit que le travail fourni par le gaz dans la détente est plus grand que le travail des forces extérieures dépensé à sa compression. La chaleur reçue par le fluide moteur de la chaudière a ainsi permis de développer un certain travail utile. Ce travail n'est cependant pas égal à la quantité de chaleur Q_0 que le fluide a reçue de la chaudière.

De la quantité de chaleur cédée par la chaudière

$$Q_0 = RT_0 \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0}$$

une partie égale à

$$Q_1 = RT_1 \operatorname{Log} \frac{V_3}{V_2}$$

a été transmise au condenseur au cours de la compression isotherme du gaz du volume V_2 au volume V_3 (le gaz se trouvant durant ce temps en contact avec le condenseur). On n'est ainsi arrivé à transformer en travail utile qu'une partie de la chaleur reçue, égale à

$$Q_0 - Q_1 = R(T_0 - T_1) \operatorname{Log} r = A. \tag{80.10}$$

Le travail A est défini graphiquement par l'aire limitée par la courbe $ABCDA$ (voir fig. 93).

C'est par cela que la transformation de la chaleur en travail se différencie de la transformation du travail en chaleur. Le travail

mécanique peut être, dans des conditions appropriées, transformé tout entier en chaleur. Quant à la chaleur, elle ne se transforme en travail que partiellement.

Notons, en passant, que des égalités (80.1), (80.5) et (80.8) il découle une relation très importante qui nous sera utile dans la suite. Les égalités (80.1) et (80.5) peuvent être récrites sous la forme:

$$\frac{Q_0}{T_0} = R \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_0}, \qquad -\frac{Q_1}{T_1} = R \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_3}.$$

En les sommant et tenant compte de (80.8), il vient: $\frac{Q_0}{T_0} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$, d'où

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}. \qquad (80.11)$$

Rendement du cycle de Carnot. De l'analyse donnée du cycle de Carnot il s'ensuit que ce dernier ne permet pas de transformer totalement la chaleur empruntée à la chaudière en énergie mécanique. Une partie de cette chaleur doit obligatoirement être transmise au condenseur, qui est le corps à la température inférieure à celle de la chaudière.

Si la quantité de chaleur cédée par la chaudière au fluide moteur est Q_0, tandis que la quantité transformée en chaleur est $Q_0 - Q_1$, alors le rapport

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$$

est le rendement du cycle (plus précisément, de la machine fonctionnant suivant ce cycle). Comme on le voit de la formule (80.11), le rendement η du cycle de Carnot se détermine par l'égalité:

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{T_1}{T_0}. \qquad (80.12)$$

Le rendement est donc toujours inférieur à l'unité et dépend du quotient des températures de la chaudière et du condenseur.

Le cycle de Carnot étudié plus haut a été conduit à tous les stades de manière à éviter le contact entre des corps de températures différentes, pour exclure les transmissions de chaleur irréversibles. Les variations de volume du fluide moteur ont également été conduites de manière réversible, ce qui, comme on le sait, garantit le maximum de travail développé par le cycle (voir § 23). Cela signifie que des meilleures conditions ont été assurées à l'utilisation de l'énergie thermique. Aussi ne peut-on pas obtenir en principe un rendement supérieur à celui établi par la formule (80.12)

La machine thermique fonctionnant pour des valeurs données des températures de la chaudière et du condenseur ne peut avoir un rendement supérieur à la machine fonctionnant suivant le cycle réversible

de Carnot avec des valeurs des températures identiques de la chaudière et du condenseur. (Cette assertion est quelquefois appelée *premier théorème de Carnot.*)

Il s'ensuit de la formule (80.12) que le rendement du cycle de Carnot ne dépend pas de la nature de l'agent thermique, mais est uniquement fonction des températures de la chaudière et du condenseur. (Cette assertion constitue l'essence du *second théorème de Carnot.*)

Pour faire les calculs, on a choisi comme agent thermique le gaz parfait pour la raison que pour ce gaz on connaît avec précision l'équation d'état et on peut ainsi calculer facilement la grandeur du rendement.

Le fait que le rendement de la machine fonctionnant suivant le cycle de Carnot est maximal trouve son explication, comme on l'a vu (et comme on le verra plus en détail plus bas), dans la circonstance que le cycle thermique est complètement réversible. On donnera ci-dessous les démonstrations générales des deux théorèmes de Carnot.

§ 81. Machine frigorifique

Un processus réversible se caractérise, comme on l'a déjà indiqué, par le fait que s'il est conduit dans une direction inverse, le corps qui y participe passe alors par les mêmes états mais dans l'ordre inverse. Appliqué au cycle de Carnot, cela veut dire que la chaleur se transmettra non pas de la chaudière au condenseur, mais en sens inverse, du condenseur à la chaudière.

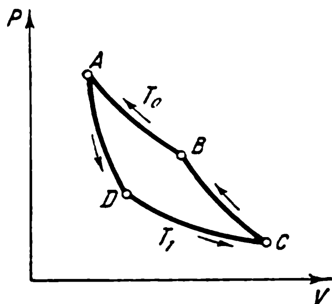


Fig. 94.

Le cycle inverse de Carnot débute par ce que le fluide se trouvant, par exemple, dans l'état correspondant au point A (fig. 94) se détend adiabatiquement jusqu'à l'état répondant au point D (dans le cycle direct, l'évolution débute par une détente isotherme). Ensuite vient une détente isotherme jusqu'à l'état C. Au cours de ces deux temps du cycle le fluide, en se détendant, effectue un travail. Dans la seconde moitié du cycle, le fluide est comprimé (le long de l'adiabatique CB et de l'isotherme BA) et un travail dû à l'action des forces extérieures est absorbé par le fluide. Comme il a été montré, ce travail est supérieur à celui développé par le fluide dans la première moitié du cycle. Aussi le résultat du cycle inverse de Carnot sera-t-il non pas un travail extérieur utile mais une transmission de chaleur du condenseur à la chaudière, c'est-à-dire d'un corps moins chaud à un corps plus chaud.

Il n'est pas difficile de s'assurer que dans le cycle inverse de Carnot le fluide moteur passe par les mêmes états intermédiaires que dans le cycle direct, mais dans l'ordre inverse.

Si l'installation fonctionnant suivant le cycle direct de Carnot est utilisée pour la transformation de la chaleur en travail mécanique, c'est-à-dire est un *moteur thermique*, la machine parcourant le cycle de Carnot à l'envers sert à l'évacuation de la chaleur d'un corps moins chaud sur un corps plus chaud, c'est-à-dire constitue une *machine frigorifique*. Elle permet, aux dépens d'un travail mécanique extérieur, de soutirer de la chaleur à un corps plus froid et de l'évacuer sur un corps de température plus élevée.

§ 82. Démonstration des théorèmes de Carnot

Maintenant il est possible de donner une démonstration plus rigoureuse du *premier théorème de Carnot* (voir p. 285) qui peut s'énoncer de la sorte : *le rendement d'une machine thermique fonctionnant à des températures données de la chaudière et du condenseur ne peut dépasser le rendement d'une machine parcourant le cycle de Carnot à l'envers avec des valeurs identiques des températures de la chaudière et du condenseur.*

Soient deux machines thermiques possédant une chaudière et un condenseur communs : la machine *I* parcourt le cycle de Carnot à l'envers et la machine *II* en diffère soit par l'irréversibilité de l'opération, soit par la nature différente de l'agent thermique. Supposons d'abord que le rendement η_2 de la machine *II* est supérieur au rendement η_1 de la machine *I* :

$$\eta_2 > \eta_1.$$

Réunissons les machines (par un arbre commun, par une transmission par courroies, etc.) de manière que l'une d'elles puisse mettre en mouvement l'autre. Faisons parcourir à la machine *II* le cycle direct, c'est-à-dire qu'elle reçoit de la chaudière la chaleur Q, effectue un travail A_2 et cède au condenseur une quantité de chaleur égale à

$$Q - A_2.$$

En outre, elle met en mouvement la machine *I* qui, de la sorte, parcourt le cycle inverse, c'est-à-dire fonctionne comme une machine frigorifique. Donc la machine *I*, aux dépens du travail de la machine *II* qu'elle absorbe, évacue la chaleur du condenseur vers la chaudière. Admettons qu'à chaque cycle la machine *I* cède à la chaudière une quantité de chaleur Q, c'est-à-dire la même quantité que la machine *II* absorbe en un cycle. Soit A_1 le travail nécessaire à cette opération. La chaleur empruntée par la machine *I* au condenseur

est donc égale à

$$Q - A_1.$$

Après un cycle, on obtient dans la machine combinée *I-II* le résultat suivant.

1) La chaudière n'a éprouvé aucune variation, car la machine *I* lui a transmis autant de chaleur que la machine *II* lui a enlevé.

2) L'agent thermique évoluant dans chaque machine est retourné à l'état initial une fois le cycle parcouru, autrement dit, n'a également pas subi de variations.

3) Le condenseur a reçu de la machine *II* la chaleur $Q - A_2$, tandis que la machine *I* lui a emprunté la chaleur $Q - A_1$, et comme, par hypothèse, $\eta_2 > \eta_1$ alors $A_2 > A_1$ et

$$Q - A_1 > Q - A_2.$$

Cela signifie que le seul résultat du parcours de tout le cycle a été l'extraction du condenseur d'une quantité de chaleur égale à $A_2 - A_1$ et sa transformation en travail. Mais cela contredit le principe de Thomson. Par conséquent, η_2 ne peut être supérieur au rendement η_1 de la machine réversible de Carnot.

Démontrons maintenant la validité du second théorème de Carnot (voir p. 285) sur l'indépendance du rendement de la machine réversible de Carnot de la nature de l'agent thermique utilisé. Prenons de nouveau deux machines thermiques *I* et *II* réunies ensemble et munies de chaudière et de condenseur communs. Cette fois les deux machines parcourent le cycle réversible de Carnot et ne diffèrent que par l'agent thermique qui y évolue. Démontrons que le rendement des deux machines est le même $\eta_1 = \eta_2$. Admettons de même que la machine *II* parcourt le cycle direct, tandis que la machine *I* évolue suivant le cycle inverse. Supposons d'abord que les rendements des deux machines sont différents. Soit, par exemple,

$$\eta_1 < \eta_2.$$

En parcourant le cycle direct, la machine *II* reçoit de la chaudière une quantité de chaleur Q_1, abandonne au condenseur la chaleur Q_2 et développe un travail équivalent à $Q_1 - Q_2$. La machine *I* parcourant le cycle inverse enlève au condenseur la chaleur Q et évacue sur la chaudière la chaleur Q_1 aux dépens du travail mécanique équivalent à $Q - Q_1$. Si le rendement $\eta_1 < \eta_2$, il vient alors

$$Q > Q_2.$$

La différence de chaleurs $Q - Q_2$ se transforme en travail. Donc une fois le cycle parcouru, la chaudière ne subit aucune variation, parce qu'elle reçoit de l'une des machines autant de chaleur qu'elle en restitue à l'autre. Les agents thermiques, après avoir parcouru le cycle, reviennent également à leur état initial. Donc le seul résultat du cycle est l'abandon de chaleur (en quantité $Q - Q_2$)

par le condenseur et sa transformation en travail, ce qui contredit le principe de Thomson. Il s'ensuit que l'hypothèse $\eta_1 < \eta_2$ est fausse.

En intervertissant maintenant l'ordre de fonctionnement des machines, c'est-à-dire en faisant parcourir le cycle direct à la machine *I* et le cycle inverse à la machine *II*, on obtient, en recourant aux mêmes arguments, que l'hypothèse $\eta_1 > \eta_2$ est également impossible. Il ne reste donc qu'une seule possibilité:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Comme dans l'une des machines on pouvait choisir en qualité d'agent thermique le gaz parfait et, dans ce cas, on a déjà montré que $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, où T_2 et T_1 sont respectivement les températures du condenseur et de la chaudière, il s'ensuit que pour toute machine de Carnot *réversible* le rendement sera identique. Pour un cycle *irréversible* le rendement

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{82.1}$$

Rappelons que

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

où Q_1 est la quantité de chaleur cédée (au fluide) par la chaudière, tandis que Q_2 est la quantité de chaleur reçue (du fluide) par le condenseur.

Mais si l'on envisage l'opération sous l'angle des variations se déroulant dans le *fluide même*, alors Q_1 et Q_2 sont les quantités de chaleur *reçue* et respectivement *cédée* par le fluide. Ces grandeurs Q_1 et Q_2 doivent, sans doute, être affectées de *signes opposés*.

Posons que la quantité de chaleur reçue Q_1 par le fluide est positive; dans ce cas Q_2 est négatif.

Par suite, l'inégalité (82.1) aura pour expression:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ou

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{82.2}$$

Il est clair [voir (80.11)] que si le fluide évolue suivant un processus réversible, il vient alors

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{82.3}$$

On généralisera plus loin ces rapports (82.2) et (82.3).

De ce qui vient d'être dit il s'ensuit clairement quelle voie doit être suivie pour atteindre le rendement maximal de la machine

thermique. D'abord il faut éviter au cours du fonctionnement de la machine tout processus irréversible en rapprochant au maximum le cycle de la machine du cycle réversible.

Ensuite il faut élever au possible la température de la chaudière et abaisser celle du condenseur [voir la formule (80.12), p. 284].

En ce qui concerne le choix de l'agent thermique, ce dernier est dicté par des considérations d'ordre technique et économique. L'utilisation dans les machines thermiques modernes essentiellement de la vapeur d'eau s'explique par l'accessibilité de l'eau et les facilités de maniement qu'elle offre.

Le progrès technique atteint dans les machines à vapeur est dû à l'élévation de la température de la chaudière (l'air ambiant servant habituellement de condenseur). Toutefois les machines à vapeur sont quelquefois avantageusement remplacées par des moteurs à combustion interne, où le rôle de l'agent thermique est joué par un mélange d'air avec le combustible correspondant. Les températures atteintes sont dans ce cas beaucoup plus élevées, aussi le rendement de ces moteurs est-il également plus élevé. De plus, dans ces moteurs on a éliminé la transmission irréversible de la chaleur à partir de la chaudière, ce qui a permis également d'augmenter le rendement.

Il faut, toutefois, considérer que le processus réversible est un processus idéal et dans la pratique on n'obtient jamais une réversibilité complète. Aussi la valeur du rendement de la machine thermique donnée par la formule (80.12) est-elle en fait une limite supérieure inaccessible dont, en principe, on peut se rapprocher aussi près que l'on veut.

§ 83. Energie libre

Dans le cycle de Carnot le fluide développe un travail au cours de la première moitié du cycle, durant d'abord une détente isotherme, puis une détente adiabatique.

Comme on le sait, dans la transformation adiabatique le travail est développé aux dépens de l'énergie interne, et ce travail est justement égal à la perte d'énergie interne:

$$dA = -dU.$$

Il en est tout autrement dans la transformation isotherme. Dans cette évolution, la température du corps demeure constante. Aussi la partie de l'énergie interne reliée à l'énergie cinétique des mouvements moléculaires ne peut-elle être utilisée à la transformation en énergie mécanique. Cette circonstance nous pousse à distinguer l'énergie totale que possède le corps ou le système de corps de la partie qui, dans les conditions données, peut être utilisée à l'obtention du travail.

19—0 960

Soit un certain corps, par exemple un gaz, au sein duquel peuvent se produire des transformations *isothermes réversibles* de détente et de compression. A cet effet, il faut placer le gaz dans un thermostat (voir § 28), c'est-à-dire le mettre en contact avec un corps de capacité calorifique supérieure et dont la température est constante. En se détendant, le gaz peut produire un travail mécanique et, par suite, le système composé du gaz et du thermostat possède une certaine énergie. La partie de l'énergie du système pouvant être transformée en travail mécanique est appelée *énergie libre*.

Un système ne peut donc pas développer un travail supérieur à son énergie libre.

Sous ce rapport, on est ici en présence d'une situation quelque peu différente de celle d'un système mécanique. En mécanique, comme on le sait, l'énergie d'un corps ou d'un système de corps est égale à la somme des énergies potentielle et cinétique. Ces deux formes d'énergie des corps macroscopiques (et seuls ces corps sont envisagés en mécanique) sont susceptibles d'être transformées *entièrement* en travail mécanique. Quant à l'énergie interne du système moléculaire dans le cas qui nous intéresse, elle ne peut tout entière être transformée en travail.

Si l'on s'intéresse donc à la grandeur du travail que le système donné est capable de développer dans une transformation isotherme, l'énergie interne n'est pas l'énergie appropriée à cet état. L'énergie interne caractérise l'état du système au cas où l'on s'intéresse au travail que peut développer le système dans la transformation *adiabatique*. Bref : le travail produit au cours de la transformation adiabatique est égal à la variation (à la perte) de l'énergie interne. L'énergie libre caractérise le système sous l'aspect de sa capacité de développer du travail au cours de la variation *isotherme* de son état (de son volume).

Pour qu'on puisse à chaque état attribuer une valeur numérique déterminée de l'énergie libre, il faut choisir un état quelconque comme point zéro, de la même façon que cela se fait lorsqu'on détermine l'énergie potentielle en mécanique. Cette indétermination de la valeur absolue de l'énergie libre ne présente pas de difficultés particulières, car ce qui est important ce n'est pas la valeur même de l'énergie libre du système mais sa *variation* par laquelle se détermine justement le travail. Rappelons une fois de plus que le travail de dilatation ou de compression d'un corps ne présente une valeur déterminée que si cette opération se déroule de façon équilibrée, c'est-à-dire de manière quasi statique.

Ainsi donc, *l'énergie libre du système se mesure par le travail que peut accomplir le système (par exemple, un gaz parfait) en variant son état de façon isotherme et réversible à partir de l'état dans lequel il se trouve jusqu'à l'état choisi comme état origine, pour lequel l'énergie libre est égale à zéro (point zéro).*

Si l'on désigne l'énergie libre du système par F, alors le travail infiniment petit dA développé par le système dans une transformation isotherme réversible est

$$dA = -dF. \tag{83.1}$$

Si, par exemple, la variation d'état du système se réduit à une dilatation isotherme du corps (à une augmentation de son volume) pour laquelle le travail est positif, alors le signe moins signifie que dans ce cas l'énergie libre diminue. Au contraire, avec la compression du corps (travail négatif), l'énergie libre augmente aux dépens des forces extérieures comprimant le corps (le gaz). En particulier, pour un gaz parfait, au cours de sa détente isotherme du volume V_1 jusqu'au volume V_2, le travail s'exprime par l'équation (pour une mole)

$$A = RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}. \tag{83.2}$$

Le second membre de (83.2) constitue la perte d'énergie libre de 1 mole de gaz dans cette détente. Cela signifie qu'à la température donnée l'énergie libre de la masse de gaz considérée est d'autant plus grande que le volume qu'il occupe est petit, c'est-à-dire plus ce gaz est comprimé.

Rappelons que l'énergie *interne* du gaz parfait *ne dépend pas* du volume qu'il occupe; une mole de gaz comprimé dans un ballon possède la même énergie interne que le gaz non comprimé à la même température. Mais un gaz comprimé possède une plus grande *énergie libre* puisqu'il est capable dans une détente isotherme de développer un plus grand travail.

Quand ce gaz comprimé effectue réellement un travail, en se détendant isothermiquement (en soulevant, par exemple, un piston portant une charge), il développe ce travail aux dépens de la chaleur qu'il faut fournir au gaz en la soutirant au thermostat ou à un autre corps de très grande capacité calorifique (car autrement le gaz se refroidira et l'évolution ne sera plus isotherme). Mais on parle tout de même de l'énergie libre du *gaz* en voulant souligner que c'est précisément le gaz qui est le corps grâce auquel on a la possibilité de développer un travail.

Si la transformation isotherme du volume se déroule de façon irréversible, la variation de l'énergie libre sera alors plus grande que le travail effectué, puisque le travail développé dans ce cas est inférieur (voir p. 111) à celui obtenu dans l'opération réversible, de sorte que la formule (83.1) doit être récrite sous la forme:

$$dA \leqslant dF.$$

Le signe d'inégalité se rapporte à la transformation irréversible, tandis que le signe d'égalité correspond à une transformation réversible.

Des cas sont également possibles quand la variation de l'énergie libre ne s'accompagne pas d'un travail quelconque.

En particulier, si un gaz parfait se détend dans le vide, il n'est alors fourni aucun travail. La température et par suite l'énergie interne du gaz restent invariables. Or l'énergie libre du gaz *a diminué*, car il y a diminution du travail que le gaz *est en mesure* de développer. Cela tient au fait que la détente du gaz dans le vide, tout en étant isotherme, est complètement *irréversible*.

Au début de ce paragraphe on a insisté sur le fait que l'énergie libre est une caractéristique de l'*état* du corps. Il nous reste à démontrer qu'elle est en réalité une fonction d'état, c'est-à-dire de montrer que dans la transformation du corps d'un état à un autre de façon isotherme et réversible le travail développé, égal à la différence des énergies libres du corps dans ces états, est indépendant de la voie suivie dans la transformation. Cela découle directement du fait que dans une évolution *cyclique* isotherme et réversible le travail est nul.

Posons, en effet, que le corps peut passer de l'état *1* à l'état *2* par deux voies différentes (isothermes) en développant sur la première voie le travail A_1 et sur la seconde A_2. Mais dans ce cas on peut faire passer ce corps de l'état *1* à l'état *2* suivant l'une des voies, puis de le faire revenir à l'état *1* par la seconde voie en bouclant ainsi le cycle. Le travail total effectué dans ce cas est $A_1 - A_2 = 0$ et, par suite,

$$A_1 = A_2.$$

Cela signifie que le travail développé par le corps ne dépend que des états initial et final du corps. L'énergie libre est donc une *fonction d'état*.

On donnera plus loin la formule générale de l'énergie libre.

§ 84. Entropie

Revenons au cycle thermique de Carnot et examinons plus en détail les variations d'état subies par l'*agent thermique* au cours de cette évolution.

Rappelons que d'un état initial A, défini par la pression p_0 et la température T_0, l'agent thermique est passé successivement par les détentes isotherme et adiabatique pour aboutir à l'état C, où il a pris la température du condenseur. Cette variation d'état s'est effectuée aux dépens de la chaleur Q_0 cédée au fluide moteur par la chaudière. La transformation inverse du fluide de l'état C à l'état initial A a été réalisée au moyen de deux compressions successives, isotherme et adiabatique, du fluide. La quantité de chaleur dégagée au cours de ce retour à l'état primitif est Q_1. Or, comme on l'a vu, $Q_1 < Q_0$. Il apparaît ainsi que la transformation réversible

du même corps de l'état A en état C et sa transformation inverse de C en A s'accompagnent de quantités inégales de chaleur absorbée et dégagée. C'est évidemment la conséquence du fait que ces transformations ont chaque fois suivi des voies différentes: dans un cas (de A en C) la détente s'est réalisée à une pression supérieure que celle des compressions dans le second (au cours du passage de C à A). Il est évident que si la transformation de C en A s'était réalisée par la voie suivie dans la transformation directe, c'est-à-dire suivant la courbe CBA et non pas CDA (voir fig. 93), la quantité de chaleur dépensée dans la première transformation aurait été exactement égale à la quantité de chaleur dégagée dans la transformation à l'envers.

Il s'en dégage une déduction importante, qu'on a déjà signalée au lecteur, que la quantité de chaleur qui doit être fournie ou empruntée à un corps au cours de sa transformation d'un état en un autre ne se définit pas de façon univoque par les états initial et final, mais dépend de manière essentielle de la voie suivie dans la transformation. Autrement dit, la quantité de chaleur Q n'est pas une fonction d'état du corps, comme, par exemple, l'énergie interne U (ou l'énergie libre F). Cela résulte d'ailleurs de l'équation du premier principe de la thermodynamique

$$dQ = dU + dA,$$

car le travail dA développé par le corps (ou absorbé par le corps) dépend de la manière dont il est produit, tandis que la variation de l'énergie interne dU est indépendante du mode suivant lequel s'est effectuée la transformation d'état.

Mais si les quantités mêmes de la chaleur (la quantité Q_0 apportée de la chaudière au fluide à la température T_0 et la quantité Q_1 que ce dernier a cédée au condenseur à la température T_1) ne sont pas égales entre elles, les rapports de ces chaleurs aux températures auxquelles elles ont été absorbées et cédées sont, comme on l'a vu (voir formule (80.11)), numériquement égaux entre eux (tout en étant de signes contraires):

$$\left|\frac{Q_0}{T_0}\right| = \left|\frac{Q_1}{T_1}\right|.$$

Le rapport $\frac{Q}{T}$ est quelquefois appelé avec Lorentz chaleur réduite, de sorte que cette dernière équation établit l'égalité des chaleurs réduites reçues et cédées par le fluide au cours du cycle thermique.

Cette particularité de la chaleur autorise à introduire une grandeur thermodynamique particulière, l'*entropie*, dont l'importance est fondamentale en physique. L'importance de cette grandeur s'ensuit du fait, comme on va le montrer, qu'elle est une *fonction d'état*, ainsi que du rôle qu'elle joue dans tous les phénomènes

naturels, en particulier dans le processus de transformation de la chaleur en travail *).

Toute variation de l'état d'un corps ou d'un système de corps peut, dans le cas général, se représenter comme le résultat d'un nombre infiniment grand de changements infiniment petits. A chaque telle variation infiniment petite de l'état, le système absorbe ou cède une quantité infiniment petite de chaleur dQ (si la transformation n'est pas adiabatique). Convenons de considérer dQ comme positif quand le système absorbe de la chaleur et négatif quand il en cède.

On peut montrer que si le système, à la suite des variations réversibles quelconques de l'état, passe de l'état A à l'état B, la somme des quantités réduites de chaleur, c'est-à-dire la grandeur

$$\int_A^B \frac{dQ}{T},$$

ne dépend alors pas de la voie choisie dans la transformation de A en B. Il suffit pour cela de montrer que dans une évolution cyclique, quand les états initial et final coïncident, cette intégrale est nulle:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Démontrons d'abord que dans toute évolution cyclique l'intégrale

$$\oint \frac{dQ}{T} \qquad (84.1)$$

ne peut être une grandeur positive.

Soit un corps quelconque M qui retourne à son état primitif, c'est-à-dire parcourt un cycle, à la suite de variations quelconques de son état. Au cours de cette évolution le corps cédait et absorbait de la chaleur. Supposons que la chaleur dégagée par le corps M soit transmise à un réservoir thermique (à un corps de grande capacité thermique) dont la température est T_0. Cette transmission peut être effectuée de façon réversible en recourant, par exemple, à un corps intermédiaire qui parcourt le cycle de Carnot de sorte que le corps M tient lieu de chaudière pour le corps intermédiaire, tandis que le réservoir celui de condenseur.

Comme il a déjà été montré dans l'étude du cycle de Carnot, la quantité de chaleur dQ empruntée au corps M à la température T et la quantité de chaleur dQ' cédée au réservoir à la température T_0 ne sont pas mutuellement égales, mais, par contre, les rapports $\frac{dQ}{T}$

*) Le mot même d'« entropie » vient du verbe grec εντρεπειν (transformer, retourner) et a été introduit par Clausius, l'un des fondateurs de la thermodynamique.

et $\frac{dQ'}{T_0}$ sont égaux. D'où il s'ensuit:

$$dQ' = \frac{T_0}{T} dQ. \qquad (84.2)$$

Si $T_0 < T$, le réservoir remplit alors le rôle de condenseur, tandis que le corps M celui de chaudière. Si, au contraire, $T_0 > T$, les rôles du réservoir et du corps M sont alors intervertis.

Après que le corps M ait parcouru tout le cycle, la quantité totale de chaleur perdue par le corps doit être égale, comme cela s'ensuit de (84.2), à

$$\oint T_0 \frac{dQ}{T},$$

ou, puisque la capacité calorifique du réservoir est grande et sa température demeure de ce fait constante, cette grandeur est égale à:

$$T_0 \oint \frac{dQ}{T}.$$

L'évolution accomplie par le corps est cyclique. Aussi n'a-t-il finalement subi aucune variation. Le corps intermédiaire a également parcouru un cycle. Il n'a donc également subi aucune modification.

Si l'intégrale (84.1) était positive, cela signifierait que la quantité de chaleur cédée par le corps, égale à $T_0 \oint \frac{dQ}{T}$, s'est transformée tout entière en travail, le corps M comme le corps intermédiaire n'ayant pas varié d'état. Or selon le principe de Thomson cela n'est pas possible. Donc l'hypothèse suivant laquelle $\oint \frac{dQ}{T} > 0$ est erronée.

Il est facile de voir que l'intégrale (84.1) ne peut également être négative. En effet, si toutes les variations d'état se déroulaient dans l'ordre inverse, chaque quantité de chaleur modifierait alors son signe et si pour une évolution directe $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ dans un cycle parcouru à l'envers cette intégrale deviendrait positive, ce qui, comme on vient de le voir, est impossible. Il s'ensuit donc que cette intégrale ne peut également être négative. Mais si elle ne peut être ni positive ni négative, cela signifie que pour des transformations cycliques réversibles étudiées

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (84.3)$$

(Un cas particulier de cette équation est l'équation (82.3).)

Mais de son côté, cela signifie que pour toute transformation *réversible non cyclique* la valeur de $\int \frac{dQ}{T}$ *ne dépend pas de la voie suivie au cours de l'évolution.*

Cela nous autorise à affirmer qu'il existe une grandeur, désignons-la par la lettre S, qui constitue une *fonction d'état* du système dont la variation $S_B - S_A$ dans une transformation réversible de l'état A en état B est égale à:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \tag{84.4}$$

L'égalité (84.4) permet de déterminer non pas la valeur absolue de la fonction, correspondant à l'état donné, mais seulement sa variation dans le passage d'un état à l'autre. Comme il se fait toujours dans ces circonstances, on peut choisir un certain état auquel on attribue la valeur S égale à zéro et comparer à ce dernier tous les autres états. Aussi dans la suite admettra-t-on que c'est précisément la fonction S qui est égale à l'intégrale (84.1):

$$S = \int \frac{dQ}{T}. \tag{84.5}$$

Définie de la sorte, la grandeur S porte le nom d'*entropie*.

En pratique, on a toujours besoin de connaître non pas la grandeur S mais seulement sa variation au cours de la transformation de l'état du système. Aussi est-il indifférent à quel état attribuer l'entropie zéro. Il est admis (et on a de bonnes raisons pour cela) de considérer comme nulle l'entropie à la température du zéro absolu.

Il faut donc, pour trouver l'entropie du système à l'état donné, transformer le système (cela peut être fait en pensée) de cet état dans l'état zéro par une voie *réversible* (il est indifférent laquelle) et de trouver la valeur de $\int \frac{dQ}{T}$ sur cette voie. Il va de soi que l'entropie même du système est complètement indépendante de l'accomplissement ou non de cette transformation réversible.

Il en est de même de la variation d'entropie. D'après (84.4), pour déterminer la différence des valeurs de l'entropie du système en deux de ses états (d'équilibre) A et B, il faut transformer le système par un procédé réversible *quelconque* de l'état A en état B et calculer la valeur de $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ pour cette opération.

La variation de l'entropie d'un système auquel on a fourni une quantité de chaleur infiniment petite dQ se définit évidemment par le rapport

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{84.6}$$

Sous le rapport des mathématiques, cette égalité est intéressante par le fait que la grandeur dQ, qui n'est pas une différentielle totale,

car Q n'est pas une fonction d'état (voir note de la p. 274), le devient après la division par T. La grandeur $1/T$ est donc le facteur intégrant de dQ. De façon formelle, on peut même définir mathématiquement la température comme une grandeur dont la valeur inverse est le facteur intégrant de dQ.

Profitant de l'équation (84.6) et en se souvenant que $dQ = dU + dA$ (premier principe de la thermodynamique), il vient:

$$T\,dS = dU + dA. \tag{84.7}$$

Cette équation porte le nom d'*identité thermodynamique*. Elle est souvent appelée second principe de thermodynamique pour des *transformations réversibles*.

En somme, le second principe pour des transformations réversibles consiste à caractériser le système par la fonction d'état, c'est-à-dire par l'entropie définie par les équations (84.6) ou (84.7). Le sens physique profond de cette fonction sera éclairci plus loin.

Si l'évolution cyclique du système est *irréversible*, on a alors

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \tag{84.8}$$

Cette inégalité s'appelle *inégalité de Clausius*.

Pour le cas particulier du cycle de Carnot irréversible, on a déjà vu [voir (82.2)] que la somme des chaleurs réduites

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

L'inégalité (84.8) est la généralisation de cette situation pour tout système. On renvoie le lecteur désireux de connaître la démonstration rigoureuse de cette inégalité aux cours spéciaux de thermodynamique.

De façon identique, l'équation (84.3) est la généralisation de (82.3).

§ 85. Quelques rapports thermodynamiques

Etant donné que l'entropie est une fonction d'état du corps ou du système de corps, elle peut servir de paramètre d'état du corps (par exemple, du gaz) au même titre que les grandeurs déjà connues: la température T, la pression p et le volume V.

De même que l'une quelconque de ces grandeurs est une fonction de deux autres, l'entropie peut également être exprimée au moyen de deux quelconques paramètres p, V et T. Montrons comment cela se fait. C'est d'autant plus important que l'entropie ne se prête pas à une mesure directe par l'expérience, comme c'est possible avec, par exemple, la température, le volume ou la pression.

Récrivons l'équation (84.7) en tenant compte de ce que $dA = pdV$. On obtient

$$dS = \frac{dU + pdV}{T},$$

ou

$$dU = T\,dS - p\,dV. \tag{85.1}$$

On choisit n'importe quelles deux grandeurs des quatre grandeurs T, S, p et V entrant dans cette équation comme variables indépendantes au moyen desquelles s'exprimeront les autres.

Il est connu du cours d'analyse que si x et y sont des variables indépendantes de la fonction $U(x, y)$ et dU est sa différentielle totale, on aura alors

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial x}.$$

Effectuant une double dérivation de (85.1), il vient:

$$\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial x}. \tag{85.2}$$

A la place de x et de y, on peut faire entrer dans cette égalité deux grandeurs quelconques des quatre grandeurs T, S, p et V. Supposons, par exemple, que l'état du système se modifie par suite de la variation du volume de dV et de la température de dT; calculons la variation de l'entropie dS qui en résulte.

Il faut donc dans l'égalité (85.2) substituer à x et à y respectivement $x = V$ et $y = T$, c'est-à-dire qu'on a

$$\frac{\partial T}{\partial V}\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial T}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial V};$$

mais si T et V sont des variables indépendantes, on a $\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial V}{\partial T} = 0$ et, par suite, il vient:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{85.3}$$

En outre, considérant que dS est une différentielle totale:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{85.4}$$

Cette dernière égalité signifie que l'accroissement total de l'entropie est la somme des accroissements de l'entropie engendrés séparément par l'élévation de la température et l'augmentation du volume. Il s'ensuit de (85.3) et de (85.4) que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{85.5}$$

Le premier terme du second membre de (85.5) est la variation d'entropie $(dS)_V$ engendrée par la seule variation de la température à volume constant ($dV = 0$). D'après la définition [voir (84.6)]

$$(dS)_V = \frac{(dQ)_V}{T},$$

où $(dQ)_V$ est la quantité de chaleur fournie au corps pour qu'il modifie son état à volume constant, c'est-à-dire

$$(dQ)_V = C_V \, dT,$$

où C_V est la capacité calorifique du corps à volume constant ; donc

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{C_V}{T} \, dT,$$

et finalement

$$dS = \frac{C_V}{T} \, dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{85.6}$$

On a ainsi exprimé dS en fonction des grandeurs expérimentalement mesurables p, V, T et C_V.

De la même façon, on peut exprimer la variation d'entropie dS par les variations de température dT et de pression dp, c'est-à-dire en choisissant en qualité de variables indépendantes T et p. Pour cela il faut substituer dans l'équation (85.2) à x et à y les valeurs de T et de p. On obtient :

$$\frac{\partial T}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial T}{\partial p}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial p}\frac{\partial V}{\partial T}.$$

Mais $\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\partial p}{\partial T} = 0$, vu que T et p sont les variables indépendantes. On obtient donc finalement une équation analogue à (85.3) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{85.7}$$

et respectivement par analogie avec (85.6)

$$dS = \frac{C_p}{T} \, dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{85.8}$$

En intégrant (85.6) et (85.8), on peut calculer l'entropie $S\,(V,\,T)$ de la masse donnée (par exemple, d'une mole) de la substance pour les valeurs données du volume V et de la température T, ou l'entropie $S\,(p,\,T)$ pour les valeurs données de la pression p et de la température T, si l'on connaît les valeurs de l'entropie $S\,(V_0,\,T_0)$ et $S\,(p_0,\,T_0)$ pour d'autres valeurs quelconques des paramètres V_0 et T_0 ou p_0 et T_0. Il est évident que

$$S\,(V,\,T) - S\,(V_0,\,T_0) = \int_{T_0,\,V_0}^{T,\,V_0} \frac{C_V \, dT}{T} + \int_{T,\,V_0}^{T,\,V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

et

$$S(p, T) - S(p_0, T_0) = \int_{p_0, T_0}^{p_0, T} \frac{C_p dT}{T} - \int_{p_0, T}^{p, T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

En particulier, pour une mole de gaz parfait

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_V dT}{T} = C_V \operatorname{Log} \frac{T}{T_0},$$

$$\int_{V_0}^{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = R \operatorname{Log} \frac{V}{V_0}, \quad \text{car} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V};$$

il vient:

$$\Delta S = S(V, T) - S(V_0, T_0) = C_V \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + R \operatorname{Log} \frac{V}{V_0}.$$

Cette dernière expression montre, en particulier, que l'entropie croît avec l'augmentation du volume gazeux ainsi qu'avec l'élévation de la température. Ainsi, si le gaz parfait se détend de façon isotherme, c'est-à-dire si $T = T_0$, la variation d'entropie est

$$\Delta S = R \operatorname{Log} \frac{V}{V_0}. \tag{85.9}$$

Dépendance de l'énergie interne du volume. On a déjà signalé (voir § 72) que pour les gaz réels l'énergie interne U dépend non seulement de la température mais également du volume V (de la densité) du gaz:

$$U = f(T, V).$$

On y a de même indiqué que la variation de l'énergie interne engendrée par une modification de volume à température constante se définit par l'équation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Maintenant, en utilisant les rapports thermodynamiques obtenus, on est en mesure d'établir cette importante équation. Pour ce faire, profitons de nouveau de l'identité thermodynamique (84.7) sous la forme:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} p\,dV.$$

Il s'ensuit de ce que dU est une différentielle totale que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT,$$

autrement dit, la variation complète de l'énergie interne du système constitue une somme de variations dues séparément à la variation du volume $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ et à la variation de la température $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$.

Il s'ensuit de son côté que

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Confrontons avec ce qui vient d'être obtenu l'égalité (85.5):

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT.$$

Après la comparaison des coefficients de dV dans les deux égalités, il devient évident que

$$\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

d'où l'on tire l'expression qui nous intéresse:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \qquad (85.10)$$

Il est utile de noter que l'expression $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ n'est autre chose que dQ/dV, c'est-à-dire la quantité de chaleur se rapportant à l'unité de variation du volume qu'il faut imposer au corps pour que son volume s'accroisse, la température restant constante.

Pour un gaz parfait

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p \quad \text{et, par suite,} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Appliquons (85.10) au calcul de l'énergie interne d'un gaz dont l'état est décrit par l'équation de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Dans ce cas, comme il est facile de voir,

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2},$$

De là on tire

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V\, dT + \frac{a}{V^2}\, dV$$

et par suite

$$U = \int C_V\, dT + \int \frac{a}{V^2}\, dV = C_V T - \frac{a}{V} + B,$$

où B est la constante d'intégration. Sa valeur peut être tirée de la condition que pour $V \to \infty$, c'est-à-dire quand le gaz devient infiniment raréfié, il doit acquérir les propriétés d'un gaz *parfait* pour lequel

$$U = C_V T = \frac{i}{2} RT$$

(i est le nombre de degrés de liberté de la molécule gazeuse). Mais cela signifie que

$$B = 0$$

et l'énergie interne du gaz de Van der Waals est

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \tag{85.11}$$

Il s'ensuit que l'énergie interne d'un tel gaz est la somme de l'énergie cinétique des molécules ($C_V T$), qui est fonction de la température, et de l'énergie potentielle $\left(-\frac{a}{V}\right)$ correspondant aux forces d'interaction des molécules. Il est clair que l'énergie potentielle diminue en valeur numérique avec l'accroissement de la distance séparant les molécules (car les forces d'interaction faiblissent), c'est-à-dire avec le volume occupé par le gaz.

§ 86. Entropie des transformations réversibles dans un système fermé

Si dans un système quelconque il se déroule une transformation adiabatique, cela signifie alors que le système considéré est fermé. Il est fermé dans le sens qu'il s'agit d'un système isolé des sources extérieures de chaleur aussi bien évacuant sur lui la chaleur que l'absorbant. Il est évident que si dans un tel système la transformation d'état est réversible, la variation de l'entropie y est nulle, vu que dans l'égalité

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

la grandeur dQ est nulle. *Dans une transformation adiabatique de l'état d'un système fermé son entropie demeure invariable.*

Il est vrai que ce système peut ou bien être l'objet d'un travail de la part des corps extérieurs, ou bien être capable d'accomplir lui-même un travail sur les corps extérieurs. Dans ce sens le système n'est pas fermé. Mais ces corps extérieurs une fois inclus dans le système considéré, la variation de l'entropie dans ce système, cette fois totalement fermé, continue à rester nulle, vu que les variations de l'état des corps développant ou absorbant du travail ne s'accompagnent pas de variation de l'entropie, ces corps ne constituant que des parties purement mécaniques du système.

On peut montrer que pour *toute* variation *réversible* de l'état d'un système fermé l'entropie ne varie pas.

En effet, soit un corps quelconque susceptible de se dilater ou de se comprimer qui échange de la chaleur avec des sources de chaleur, c'est-à-dire reçoit de la chaleur des unes et en cède à d'autres. Supposons également que ce corps ou bien absorbe du travail ou bien en

fournit. Appelons les corps effectuant un travail ou l'absorbant, sources de travail. Examinons un système fermé comprenant le corps, les sources de chaleur et les sources de travail.

Admettons que l'état du corps varie de façon *réversible* par suite de l'échange de chaleur avec les sources de chaleur, et par suite de ce qu'un travail est produit ou absorbé. L'accomplissement du travail (quel que soit son signe) ne se traduit pas, comme on vient de le voir, par une variation quelconque de l'entropie. L'entropie ne varie qu'au cours d'un échange de chaleur entre le corps et les sources de chaleur. Si, par exemple, le corps reçoit de la source une chaleur, qu'on désignera par dQ_{corps}, son entropie variera alors de la grandeur $\frac{dQ_{\text{corps}}}{T}$, où T est la température du corps. Mais dans ce cas la source perd la même quantité de chaleur. Si l'on désigne la quantité de chaleur perdue par dQ_{sour}, il devient évident que $dQ_{\text{corps}} = -dQ_{\text{sour}}$. L'entropie de la source de chaleur varie alors de la quantité $-\frac{dQ_{\text{sour}}}{T}$, où T est la température de la source. Comme l'échange de chaleur est un processus réversible, la température du corps doit donc être égale à celle de la source. Autrement on sera en présence d'une transmission irréversible de chaleur. Il devient donc évident que

$$\frac{dQ_{\text{corps}}}{T} = -\frac{dQ_{\text{sour}}}{T} \quad \text{ou} \quad dS_{\text{corps}} = -dS_{\text{sour}}.$$

Quant à la variation totale de l'entropie dS de tout le système fermé, elle est égale à zéro:

$$dS = dS_{\text{corps}} + dS_{\text{sour}} = 0.$$

Par conséquent, *l'entropie d'un système fermé pour toute transformation réversible ayant lieu en son sein demeure invariable.*

§ 87. Entropie des transformations irréversibles dans un système fermé. Loi de l'accroissement de l'entropie

Une particularité importante de l'entropie est son comportement dans les transformations irréversibles.

On a vu au § 84 que pour une évolution cyclique irréversible se vérifie la relation

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

C'est une généralisation de l'équation particulière

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

qui, de son côté, est le corollaire du premier théorème de Carnot.

Examinons l'opération au cours de laquelle le système se transforme de façon irréversible de l'état d'équilibre *1* en état d'équilibre *2* (sur la fig. 95 elle est représentée par une ligne continue). L'irréversibilité d'une transformation signifie que les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre. Comment varie dans une telle transformation l'entropie du système? Pour répondre à cette question, faisons revenir le système à l'état initial au moyen d'un procédé *réversible* quelconque, par exemple, par le mode indiqué en pointillé sur la figure 95. L'évolution cyclique ainsi obtenue est irréversible, vu que l'une de ses parties est irréversible. Aussi peut-on la définir par l'équation

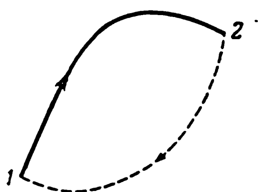


Fig. 95.

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Mais

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T}.$$

La deuxième de ces intégrales, se rapportant à une opération réversible, est égale à

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2.$$

Donc

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0 \quad \text{ou} \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Si le système est fermé, c'est-à-dire s'il est isolé des sources de chaleur, $dQ = 0$ et

$$S_2 - S_1 > 0 \quad \text{ou} \quad S_2 > S_1.$$

Il s'ensuit donc que *l'entropie d'un système fermé* (*c'est-à-dire d'un système isolé adiabatiquement*) *s'accroît au cours d'une transformation irréversible.*

En tenant compte de ce qui a été dit au paragraphe précédent, on peut résumer que l'entropie du système fermé ou bien demeure constante ou bien s'accroît.

La loi de l'accroissement de l'entropie déduite pour des transformations irréversibles est une des caractéristiques essentielles de la grandeur de l'entropie. Cette loi est d'autant plus essentielle

que la transformation réversible est, comme on l'a déjà mentionné, un phénomène idéalisé. C'est que dans une transformation réversible le système doit se trouver à tout instant en état d'équilibre thermodynamique. Pour que cet équilibre s'établisse, il faut du temps. Il en résulte que l'évolution, pour être absolument réversible, doit se dérouler de manière infiniment lente, ce qui n'est évidemment jamais réalisé.

En cas de transformations irréversibles en systèmes fermés, l'entropie, comme le montrent l'expérience et la théorie, croît toujours, et cette propriété est inhérente à l'entropie, comme l'est la propriété de l'énergie de se conserver dans toutes transformations des systèmes fermés.

C'est précisément parce que l'énergie possède la propriété de se conserver dans un système fermé qu'elle est inapte à servir de fonction permettant de déceler la direction prise par les processus se déroulant en son sein; car quelle que soit la variation de l'état, l'énergie au début et à la fin du processus est la même et elle ne permet donc pas de distinguer l'état initial de l'état final. Quant à l'entropie, qui dans les transformations se réalisant de façon naturelle croît toujours, elle permet de juger de la direction possible de l'évolution, comme de distinguer l'état initial de l'état final.

Si, par exemple, on mélange deux masses d'eau de température différente, il n'est pas difficile de se convaincre que la somme des entropies des deux masses avant leur mélange est inférieure à l'entropie du mélange des températures intermédiaires. Il est évident que le mélange se réalise spontanément, tandis que l'opération inverse de la séparation des masses mélangées ne peut se réaliser d'elle-même, vu qu'elle s'accompagnerait d'une diminution de l'entropie.

L'accroissement de l'entropie dans toute transformation ne se déroule pas d'une façon infinie, mais jusqu'à une certaine valeur maximale déterminée caractérisant le système donné. Cette valeur maximale de l'entropie traduit l'*état d'équilibre*, qui, une fois atteint, interdit toute variation d'état en l'absence d'action extérieure.

Ainsi donc l'entropie en tant que fonction d'état est essentiellement distincte de l'énergie. Alors que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite, l'entropie peut être créée et elle est constamment générée dans toute transformation vers l'état d'équilibre. Mais une fois créée, elle ne peut plus être détruite: la transformation inverse, s'accompagnant d'une diminution de l'entropie, est impossible.

La loi de l'*accroissement de l'entropie* dans des transformations irréversibles est aussi souvent appelée *second principe de la thermodynamique*.

Donnons quelques exemples illustrant cette loi.

Accroissement de l'entropie au cours d'une transmission de chaleur. Si l'on met en contact deux corps A et B dont les températures sont

respectivement T_A et T_B, la chaleur s'écoulera du corps plus chaud au corps plus froid, ce qui conduira à un nivellement des températures des deux corps.

Soit $T_A > T_B$. Calculons la variation d'entropie qui accompagne ce phénomène irréversible.

L'état du corps A varie dans l'opération aux dépens de la *perte* d'une certaine quantité de chaleur $-dQ$; respectivement le corps B modifie son état aux dépens de l'apport d'une certaine quantité de chaleur dQ.

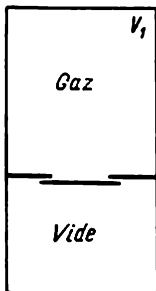


Fig. 96.

Pour déterminer la variation de l'entropie du système composé de deux corps, il faut calculer les valeurs de $\frac{dQ}{T} = dS$ pour une opération *réversible* quelconque conduisant à la même variation de l'état du système (voir p. 296). Cette opération peut être réalisée au moyen, par exemple, de la transmission de la chaleur du corps A au corps B à l'aide d'un troisième corps servant d'*agent thermique*, comme cela a été fait lors de l'étude du cycle de Carnot qui est parcouru de façon réversible à tous les stades. Dans ce cas on a pour le corps A et, respectivement, pour le corps B

$$dS_A = -\frac{dQ}{T_A}, \quad dS_B = \frac{dQ}{T_B}.$$

La variation totale d'entropie pour les deux corps est:

$$dS = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) dQ. \qquad (87.1)$$

Puisque $T_A > T_B$, on a $dS > 0$, c'est-à-dire que *l'entropie du système croît.*

Les arguments avancés sont indépendants du mode de transmission de la chaleur du corps A au corps B, par conductibilité thermique ou par rayonnement. Ce qui importe, c'est que les températures des deux corps soient différentes.

Accroissement de l'entropie au cours de la détente adiabatique du gaz parfait dans le vide. On a déjà noté que la détente d'un gaz dans le vide est une opération irréversible. Montrons maintenant qu'elle s'accompagne d'un accroissement de l'entropie.

Soit un récipient aux parois calorifuges divisé en deux parties par une cloison munie d'une ouverture fermée par un volet (fig. 96). Supposons que l'une des parties du récipient de volume V_1 soit remplie de 1 mole de gaz parfait, tandis que l'autre partie demeure libre de gaz. Si l'on écarte le volet, le gaz se détendra adiabatiquement et remplira tout le volume V du récipient. On sait que la température du gaz ne varie pas dans ce cas (expérience de Joule; voir § 33).

A première vue il semble que l'entropie du gaz ne doit pas varier dans cette détente, vu qu'on ne reçoit pas et qu'on ne fournit pas de chaleur. Or il n'en est pas ainsi. La détente dans cette opération est une transformation irréversible et on ne peut lui appliquer la relation $dS = \frac{dQ}{T}$. Dans une transformation irréversible la grandeur $\frac{dQ}{T}$ n'est pas une différentielle d'une fonction d'état quelconque. En particulier, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ n'est pas égale à la variation d'entropie.

En fait, l'entropie du gaz varie dans une détente adiabatique dans le vide. Pour trouver cette variation, il faut calculer la variation de l'entropie au cours d'une transformation réversible quelconque aboutissant à la même variation d'état. Cette transformation peut être, par exemple, la détente isotherme réversible d'un gaz à la même température. Ce calcul a déjà été fait au § 85 et on a obtenu que pour la détente isotherme réversible d'une mole de gaz dans le vide la variation de l'entropie ΔS est [voir formule (85.9)]

$$\Delta S = R \operatorname{Log} \frac{V}{V_1}.$$

Comme $V > V_1$, $\Delta S > 0$, c'est-à-dire que l'entropie croît dans la détente du gaz.

Accroissement de l'entropie dans une diffusion des gaz. Si l'on met en contact deux gaz différents, ils se mélangeront spontanément, sans intervention extérieure, grâce à la diffusion mutuelle. L'opération inverse, c'est-à-dire la séparation du mélange gazeux en ses composants, ne se réalise pas d'elle-même et n'est possible qu'avec le concours d'un agent extérieur. L'interpénétration des gaz est une opération irréversible et elle doit s'accompagner d'un accroissement de l'entropie.

En effet, imaginons que dans un vase de volume V_1 se trouve 1 mole d'un certain gaz parfait. Dans un autre vase de volume V_2 est contenue 1 mole d'un autre gaz. Faisons communiquer les deux vases. Les gaz se mélangeront alors et le mélange formé occupera le volume $V = V_1 + V_2$. Cette opération peut être envisagée comme une détente de chacun des gaz : le premier s'est détendu du volume V_1 jusqu'au volume V et le second du volume V_2 jusqu'au volume V. L'entropie du premier gaz, comme on vient de le voir, varie alors de $R \operatorname{Log} (V/V_1)$, et du second, de la grandeur $R \operatorname{Log} (V/V_2)$. La variation totale de l'entropie ΔS s'exprimera par l'égalité

$$\Delta S = R \left(\operatorname{Log} \frac{V}{V_1} + \operatorname{Log} \frac{V}{V_2} \right).$$

Etant donné que V_1 et V_2 sont tous les deux inférieurs à V, on a $\Delta S > 0$, c'est-à-dire que l'entropie du système a crû.

§ 88. Second principe de la thermodynamique et transformation de la chaleur en travail

Quand l'énergie mécanique se transforme en chaleur, cette transformation s'effectue très simplement: toute l'énergie mécanique devient tout entière de la chaleur et pour déterminer le nombre de calories obtenues, il suffit de multiplier le nombre de joules par 0,239 (équivalent thermique du travail mécanique). Le rendement est toujours dans ce cas égal à l'unité.

L'opération inverse consistant dans l'obtention du travail mécanique aux dépens de la chaleur est, comme on l'a vu au § 80, beaucoup plus compliquée.

La machine thermique, décrite dans ce paragraphe, fonctionnant suivant le cycle de Carnot a été qualifiée comme étant la meilleure des machines thermiques pensables et aucune autre machine, pour des conditions de températures identiques, ne peut fournir davantage de travail. Néanmoins, même cette meilleure machine fournit toujours un rendement inférieur à l'unité et, dans nombre de cas, il est étonnamment faible. Si la température T_0 de la chaudière est, par exemple, égale à 373 K (température d'ébullition de l'eau) et celle du condenseur est $T_1 = 293$ K (température ambiante), le rendement de la machine Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_0}$$

n'est en tout que de 22 %. Et ce rendement est la limite supérieure qui ne peut être dépassée! Dans des machines réelles, montées par exemple sur des locomotives, le rendement dépasse rarement 10 %.

Ainsi donc la possibilité d'obtenir continûment (de façon cyclique) un travail aux dépens de la chaleur se trouve limitée d'une certaine façon, au sens que la chaleur empruntée à la source ne peut être entièrement transformée en travail. La possibilité d'obtenir du travail aux dépens de la chaleur se paye en somme très cher, sous forme de chaleur perdue inutilement et évacuée sur le condenseur.

Il est aisé de se convaincre que cette limitation est le corollaire du second principe de la thermodynamique.

Soit un récipient rempli de gaz parfait. Supposons d'abord que le second principe de la thermodynamique ne joue pas. Cela signifie que les molécules gazeuses peuvent se distribuer dans tout le volume du récipient, mais elles peuvent également s'assembler en une quelconque de ses petites parties (les lois de la mécanique, comme de même le premier principe, ne s'y opposent pas).

En décelant le moment où le gaz s'est accumulé dans une partie du volume du récipient et se trouve ainsi comprimé, on peut le séparer du reste du récipient par une cloison en forme de piston. Ensuite, en laissant le gaz se détendre, on l'oblige d'accomplir un

travail de déplacement du piston. Pour que le gaz ne se refroidisse pas, on lui assure un contact thermique avec le milieu ambiant d'où il recevra de la chaleur (la détente est donc isotherme).

Après que le gaz ait accompli une première fois le travail, on peut attendre qu'il s'accumule de nouveau en une partie du récipient (si, comme on l'a admis, le second principe de la thermodynamique ne joue pas, l'attente ne sera pas vaine) pour lui permettre de se détendre et d'effectuer un travail. Ces cycles peuvent être répétés autant de fois que l'on veut.

Sur ce principe on peut donc construire une machine fonctionnant de façon cyclique et dont l'action ne consistera que dans la production du travail et dans le refroidissement du réservoir thermique, c'est-à-dire on aura en somme une « machine à mouvement perpétuel ». Mais cette machine ne contredit pas le principe de la conservation de l'énergie. Le travail n'est pas développé ici à partir de « rien », mais aux dépens de la chaleur que le gaz emprunte au milieu ambiant. Comme les réserves d'énergie de l'atmosphère, de l'eau des mers et des océans, de l'écorce terrestre sont pratiquement inépuisables, cette machine ne différerait pratiquement en rien d'une machine à mouvement perpétuel.

La machine thermique hypothétique décrite, dont l'action ne consiste qu'à fournir du travail mécanique aux dépens de la chaleur, porte le nom de *machine à mouvement perpétuel de second genre*, pour la différencier de la *machine à mouvement perpétuel* de première espèce dans laquelle, en contradiction avec le principe de la conservation de l'énergie, le travail développé est supérieur à l'énergie dépensée. Le rendement d'une telle machine serait égal à l'unité, car dans une détente isotherme du gaz parfait $dA = dQ$.

Toutefois, en réalité, une telle machine ne peut fonctionner, car il serait vain de s'attendre que les molécules de gaz se rassemblent spontanément dans une partie du volume : une telle concentration spontanée des molécules s'accompagnerait d'une diminution de l'entropie, ce qui est impossible. Notons qu'il s'agit de l'impossibilité de créer une machine *cyclique*, qui répéterait tout le temps l'opération de la transformation de la chaleur en travail. Et c'est très important, car une telle transformation réalisée une seule fois est possible en principe, et elle ne contredit ni le premier ni le second principe de la thermodynamique.

Quelquefois le second principe de la thermodynamique s'énonce même sous la forme qui revient à nier la possibilité d'un mouvement perpétuel de deuxième espèce, de même que le premier principe équivaut à admettre l'impossibilité du mouvement perpétuel de première espèce.

Le second principe de la thermodynamique fournit également la réponse à la question : à quelle condition la machine thermique cyclique pourrait-elle fonctionner ?

On ne peut simplement emprunter, à l'aide d'un agent thermique, la chaleur à la source (chaudière) et la transformer en travail, parce que cette opération se traduit par une diminution de l'entropie de la source chaude (l'agent thermique parcourt un cycle et son entropie ne varie pas). Il faut donc posséder un système composé non pas de deux corps (source chaude et agent thermique), mais de trois corps, le rôle du troisième corps consistant à augmenter son entropie de la grandeur égale au moins à celle perdue par l'entropie de la source chaude par suite d'un soutirage de la chaleur ($dS = \frac{dQ}{T}$). Pour que l'entropie du troisième corps s'accroisse, il lui faut fournir une partie de la chaleur soutirée à la source chaude. Ce troisième corps est précisément le condenseur. Comme sa température est plus basse, il lui faut fournir une chaleur inférieure à celle soutirée à la source chaude, de sorte qu'une partie de cette chaleur peut être transformée en travail. A ces conditions l'entropie du système « source chaude-agent thermique-condenseur » demeure constante, ce qui ne contredit pas le second principe, qui ne s'oppose qu'aux transformations entraînant la diminution de l'entropie.

Il s'ensuit qu'en principe on ne peut pas, à l'aide d'une machine à action cyclique, transformer en travail toute la chaleur soutirée par l'agent thermique à la source chaude. Une partie doit être nécessairement transmise au condenseur. C'est précisément le prix qu'il faut payer pour que l'autre partie de la chaleur se transforme en travail.

On vient d'examiner le cas où l'on fournit au condenseur la quantité de chaleur qui accroît son entropie exactement de la quantité qui doit compenser la perte d'entropie de la source chaude. Il est clair que c'est la quantité minimale de la chaleur perdue sans laquelle la machine ne peut, en générale, fonctionner. L'entropie reste alors constante, et il se transforme en travail la partie maximale de la chaleur soutirée à la source chaude, et, partant, le rendement de la machine devient maximal. On sait déjà que la constance de l'entropie correspond à la transformation réversible. C'est pourquoi une machine parfaite au rendement maximal doit être une machine réversible. Aussi, lorsqu'on a étudié le cycle de Carnot, a-t-on noté qu'en le parcourant il ne se déclenchait pas de phénomènes irréversibles, la détente, comme la compression, se réalisant par voie réversible.

En fait, dans une machine réelle on ne peut garantir la réalisation d'une réversibilité complète à tous les stades du cycle. Aussi l'entropie ne reste-t-elle pas constante, mais croît.
Cela signifie que dans une machine réelle il faudra transmettre au condenseur une quantité de chaleur dépassant celle définie par l'égalité $\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$.

Il s'ensuit que dans ce cas la partie de la chaleur soutirée à la source chaude et non transformable en travail dépassera celle perdue dans la machine réversible, et le rendement de cette machine sera inférieur à celui calculé pour le cycle réversible de Carnot.

L'accroissement de l'entropie signifie, en général, que la chaleur devient moins *accessible à la transformation en travail mécanique*. Cela découle immédiatement du calcul suivant.

Soit une source de chaleur de température T_1 transmettant à un agent thermique la quantité de chaleur Q. Si la température du condenseur est T_0, la quantité de chaleur Q_0 qui lui est fournie se définit de l'égalité: $\frac{Q}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$, d'où

$$Q_0 = Q\frac{T_0}{T_1}.$$

La quantité de chaleur pouvant dans ce cas être transformée en travail est:

$$Q - Q_0 = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right).$$

Si l'on s'adresse à une autre source de chaleur de température T_2 et qu'on lui emprunte la même quantité de chaleur Q, il faudra alors céder au condenseur (de même température T_0) la quantité de chaleur Q'_0 définie par l'égalité $\frac{Q}{T_2} = \frac{Q'_0}{T_0}$, d'où

$$Q'_0 = Q\frac{T_0}{T_2},$$

tandis que la quantité de chaleur pouvant être transformée en travail est:

$$Q - Q'_0 = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right).$$

Il en résulte que si la quantité de chaleur Q est transmise du corps de température T_1 au corps de température T_2, l'aptitude de la chaleur à produire du travail (c'est-à-dire la grandeur de la partie susceptible d'être transformée en travail) varie de la grandeur

$$Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) - Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)T_0. \qquad (88.1)$$

D'après la formule (87.1), l'expression $Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ est égale à l'*accroissement* (affecté du signe contraire) de l'entropie engendré par le passage de la chaleur du corps de température T_1 au corps de température T_2 ($T_1 > T_2$). La variation de la capacité de la chaleur de produire du travail au cours de son passage d'un corps à un autre est déterminée par la *variation de l'entropie* engendrée par

ce passage. Il s'ensuit de la formule (88.1) que l'*accroissement* de l'entropie se traduit par une *diminution* de l'aptitude de la chaleur à fournir du travail. L'accroissement de l'entropie conduit pour ainsi dire à une dépréciation de l'énergie thermique, à une diminution de la possibilité d'en tirer du travail. Sous cet angle, le second principe de la thermodynamique peut être considéré comme l'assertion qui affirme que dans tout système fermé un processus quelconque (irréversible!) se déroule de façon que la quantité d'énergie susceptible de se transformer en travail diminue en tendant vers zéro avec l'établissement de l'équilibre.

On comprend donc que l'entropie est également en liaison avec la notion, introduite auparavant, d'énergie libre, qui est la partie de l'énergie qui dans une transformation isotherme ($dT = 0$) est susceptible d'être transformée en travail mécanique.

Écrivons l'équation traduisant le principe de la conservation de l'énergie

$$dQ = dU + dA.$$

Comme $dS = \frac{dQ}{T}$ et, par suite, $dQ = T\,dS$, cette équation prend la forme:

$$dU = T\,dS - dA. \qquad (88.2)$$

De l'égalité (88.2) il s'ensuit que

$$-dA = dU - T\,dS = d\,(U - TS), \quad \text{ou} \quad dA = -d\,(U - TS)$$

(comme $T = \text{const}$, $S\,dT = 0$).

Cette dernière égalité montre que le travail dA dans une transformation isotherme est égale à la variation d'une certaine fonction $U - TS$ (voir p. 289). Elle constitue de façon évidente l'énergie libre du système F:

$$F = U - TS.$$

L'énergie libre, autrement dit l'énergie susceptible de fournir le travail mécanique, est donc égale à l'énergie interne U déduction faite de la quantité TS. Il est clair que TS est la quantité d'énergie ne pouvant être transformée en travail, et elle est d'autant plus grande que l'entropie est importante. Aussi la quantité TS est-elle quelquefois appelée *énergie liée*.

La grandeur figurant dans le second membre de l'équation (88.1) constitue justement la *variation* de l'énergie liée $T_0\Delta S$. Elle est égale à la *variation* de l'aptitude au travail de l'énergie thermique.

§ 89. Signification physique de l'entropie. Entropie et probabilité

Le second principe de la thermodynamique établit que les transformations irréversibles (pratiquement, tous les phénomènes thermi-

ques et en tout cas tous les phénomènes naturels le sont) se déroulent de manière que l'entropie du système de corps participant au phénomène s'accroît en tendant vers une valeur maximale. La valeur maximale de l'entropie est atteinte quand le système acquiert l'état d'équilibre.

On a vu d'autre part au § 76 que l'irréversibilité des phénomènes thermiques est elle-même en liaison avec le fait que le passage à l'état d'équilibre est une éventualité beaucoup plus probable que toute autre transformation quelle qu'elle soit. Aussi n'observe-t-on que des variations d'état traduisant des passages des états moins probables aux états plus probables. On est frappé de la similitude de comportement des deux grandeurs telles l'entropie et la probabilité : les deux s'accroissent en acquérant l'équilibre. Il devient donc tout naturel de lier l'entropie du système dans un état quelconque à la probabilité de cet état. Cette liaison a été constatée par L. Boltzmann.

Il faut avant tout définir de façon plus précise la notion de probabilité d'un état. Ce qu'il y a de mieux, c'est de recourir à l'exemple de la distribution des particules gazeuses dans le volume d'un récipient, comme on l'a fait au § 76.

Soit un récipient divisé en deux parties et supposons que dans ce récipient se trouvent six molécules, à chacune desquelles on attribuera en pensée un numéro déterminé qui permettra de les « distinguer » les unes des autres. Il est facile de constater par un calcul simple que ces six molécules peuvent se distribuer dans les deux parties du récipient de 64 manières. A chacune d'elles correspond un état déterminé du système. Par exemple, l'état pour lequel dans la partie gauche du récipient il y a 1 molécule et dans la partie droite 5 diffère de l'état pour lequel dans la partie gauche on trouve 2 molécules et dans la partie droite 4 molécules. Voyons de combien de manières du nombre total de modes de distribution se réalise chacun des états du système considéré. Il n'est pas difficile de calculer, par exemple, qu'une seule distribution correspond à l'état pour lequel dans la partie gauche du récipient on ne trouve aucune molécule. L'état « à gauche 1 et à droite 5 molécules » se réalise de six manières, l'état « à gauche 2 et à droite 4 molécules » se réalise de quinze manières. Le nombre maximum de modes de distribution correspond à l'état quand on a trois molécules d'un côté et trois de l'autre, c'est-à-dire pour une distribution uniforme des molécules entre les deux moitiés du récipient.

On peut d'ailleurs montrer que s'il y a N molécules dans le récipient et si elles sont numérotées, on peut les répartir entre les deux moitiés du récipient de 2^N modes. De ce nombre total de modes de distributions différentes le nombre Z de distributions pour lesquelles dans l'une des moitiés (celle de gauche, par exemple) se trouvent n molécules et dans l'autre $N - n$ molécules se définit

par l'égalité

$$Z = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

(le nombre 0! est considéré comme égal à 1). Il est facile de se convaincre que pour tout N la valeur de Z sera la plus grande si $n = N/2$, c'est-à-dire que la distribution uniforme des molécules dans le volume du récipient se réalise le plus fréquemment.

Il est évident qu'on aboutit au même résultat si le récipient est divisé non pas en deux mais en un nombre quelconque de parties.

De là il n'est pas difficile de passer à la probabilité de telle ou telle distribution des particules entre les deux moitiés du récipient. Si dans l'exemple donné avec six molécules le nombre total de modes de distribution est de 64, et que 6 d'entre eux conduisent à un état pour lequel dans la partie gauche du récipient se trouve 1 molécule, il devient alors évident que la probabilité de cet état est 6/64. Quant à la probabilité d'une distribution uniforme, elle est 20/64. En général, la probabilité W que dans la partie gauche du récipient se trouvent n des N particules est :

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!\,2^N}.$$

Il est clair que la probabilité W possède un maximum pour $n = N/2$.

Pour un nombre très grand de particules N, le nombre de modes permettant d'atteindre une distribution uniforme de particules dans le volume du récipient devient extrêmement grand devant n'importe quelle autre distribution. Au cours d'incessantes et désordonnées agitations thermiques des molécules le gaz peut acquérir tout état pensable, mais il est évident que dans la majorité des cas il se trouvera dans l'état correspondant au plus grand nombre de distributions, c'est-à-dire dans l'état de distribution uniforme. C'est cet état qui est dit état d'équilibre. Et si, pour une raison ou une autre, le gaz ne se trouve pas en équilibre, une fois abandonné à lui-même il prendra infailliblement cet état.

Ainsi donc, chaque état du système peut se caractériser non seulement par sa probabilité mathématique W qui se définit par l'égalité

$$W = (V'/V)^N,$$

donnée au § 76, mais également par le nombre de modes permettant de réaliser cet état. Cette dernière grandeur porte le nom de *probabilité thermodynamique*.

Il est évident que ces deux probabilités sont mutuellement liées. Mais à la différence de W, qui est toujours inférieur à l'unité, la probabilité thermodynamique, qu'on désignera par la lettre w, s'exprime par des grands nombres.

La grandeur de la probabilité thermodynamique peut être liée à l'entropie, car toutes les deux possèdent une valeur maximale dans l'état d'équilibre, mais le passage de tout système à l'état d'équilibre s'accompagne d'un accroissement de l'entropie comme de la probabilité thermodynamique.

Pour des raisons qu'on n'exposera pas ici Boltzmann a relié l'entropie S à la probabilité thermodynamique w par la relation

$$S = k \operatorname{Log} \frac{w}{w_0}, \tag{89.1}$$

où k est la constante de Boltzmann déjà connue.

La formule (89.1) peut se mettre sous la forme:

$$S = k \operatorname{Log} w - k \operatorname{Log} w_0 = k \operatorname{Log} w - S_0.$$

La grandeur

$$S_0 = k \operatorname{Log} w_0$$

peut être prise pour point zéro de l'entropie. Dans ce cas, l'entropie comptée à partir de cette origine s'exprimera par l'égalité

$$S = k \operatorname{Log} w. \tag{89.2}$$

Quelquefois la probabilité thermodynamique de l'état donné du système se détermine par un autre procédé dont l'idée peut être éclaircie par l'exemple suivant.

On a vu au § 76 que la probabilité de l'état pour lequel le gaz composé de N particules se concentre dans une partie du volume du récipient $V' = V/m$ est:

$$W = \left(\frac{1}{m}\right)^N = \frac{1}{(V/V')^N} = \left(\frac{V'}{V}\right)^N.$$

Introduisons la grandeur qui lui est inverse

$$w = \frac{1}{W} = \left(\frac{V}{V'}\right)^N. \tag{89.3}$$

Elle montre de combien de fois la probabilité W est inférieure à la probabilité du cas où le gaz occupe tout le volume du récipient (cette probabilité est égale à l'unité, puisque V' est une partie du volume V).

Si les valeurs W de la probabilité mathématique de l'état du système moléculaire (pour des N grands) sont toujours très petites, les valeurs w de la probabilité thermodynamique sont, au contraire, très grandes. Dans l'exemple donné la valeur minimale de w est l'unité (quand $V' = V$), tandis que pour W l'unité est sa valeur maximale (également pour $V' = V$).

La grandeur w, définie par l'égalité (89.3), est appelée probabilité thermodynamique. Il est évident que les deux définitions données de la probabilité thermodynamique ne se contredisent pas.

Écrivons l'expression (89.3) pour une mole de substance:

$$w = \left(\frac{V}{V'}\right)^{N_0}.$$

N_0 est le nombre d'Avogadro. Or comme $N_0 = R/k$, il vient

$$w = \left(\frac{V}{V'}\right)^{R/k}.$$

En passant au logarithme de cette égalité, il vient: $\text{Log}\, w = \frac{R}{k} \text{Log}\, \frac{V}{V'}$ ou

$$k \,\text{Log}\, w = R \,\text{Log}\, \frac{V}{V'}.$$

La grandeur figurant dans le premier membre de cette égalité représente l'entropie, d'après la formule de Boltzmann

$$S = k \,\text{Log}\, w.$$

Supposons qu'une mole de gaz se détend du volume $V' = V_1$ jusqu'au volume $V' = V_2$. Écrivons l'expression de l'entropie du gaz avant et après la détente:

$$S_1 = k \,\text{Log}\, w_1 = R\,(\text{Log}\, V - \text{Log}\, V_1),$$

$$S_2 = k \,\text{Log}\, w_2 = R\,(\text{Log}\, V - \text{Log}\, V_2).$$

En soustrayant une équation de l'autre, on obtient la variation de l'entropie par suite de la détente:

$$|\Delta S| = |S_2 - S_1| = k \,\text{Log}\, \frac{w_1}{w_2} = R \,\text{Log}\, \frac{V_2}{V_1}. \qquad (89.4)$$

Une formule identique a déjà été obtenue auparavant [voir (85.9)].

On sait que le travail de la détente dans une transformation isotherme est:

$$A = RT \,\text{Log}\, \frac{V_2}{V_1}.$$

En comparant cette expression avec (89.4), on trouve:

$$\Delta S = \frac{A}{T}.$$

D'autre part, selon le principe de la conservation de l'énergie, dans une transformation isotherme $A = \Delta Q$, d'où

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

On a ainsi obtenu pour ΔS la même expression que celle trouvée en analysant le cycle de Carnot.

L'existence d'une liaison entre l'entropie et la probabilité permet d'interpréter quelque peu différemment le second principe de la

thermodynamique. Ce dernier signifie maintenant que tout phénomène naturel se déroule de manière que le système acquiert l'état dont la probabilité est la plus grande. D'autre part, l'assertion contenue dans le second principe devient moins catégorique. Le fait qu'un processus se déroulant de lui-même conduit à l'état dont la probabilité est la plus grande ne signifie point que toute autre évolution est impossible. Comme on l'a déjà noté, cela ne signifie que l'acquisition de l'état d'équilibre est plus probable que l'éloignement spontané de l'état d'équilibre. Aussi le second principe doit-il être énoncé de la façon suivante: si le système se trouve dans un état d'entropie donnée, on doit s'attendre avec une probabilité écrasante qu'il passera à l'état dont l'entropie est plus grande, autrement dit *la variation la plus probable de l'entropie est sa croissance*. Toutefois, en principe, on peut concevoir aussi des transformations s'accompagnant d'une diminution de l'entropie.

Il faut noter que les fluctuations, dont on a à maintes reprises parlé, constituent des variations d'état qui s'accompagnent d'une diminution de l'entropie (et, bien sûr, de la probabilité). Mais ces petits écarts de l'état d'équilibre ne contredisent pas le second principe. Ils sont un corollaire inévitable de la nature probabiliste de l'entropie.

§ 90. Entropie et désordre

L'énergie thermique du corps, c'est l'énergie du mouvement chaotique, désordonné de ses molécules. C'est justement par cet aspect chaotique que l'agitation thermique des molécules se distingue du mouvement mécanique macroscopique dans lequel les molécules qui le composent évoluent de façon ordonnée. Par exemple, dans un mouvement de translation du corps toutes ses molécules se déplacent à la même vitesse qui se superpose aux vitesses de leur agitation thermique chaotique. La transformation de l'énergie thermique en l'énergie mécanique se réduit donc à la transformation de l'agitation thermique chaotique en un mouvement ordonné.

Et inversement, en transformant l'énergie mécanique en l'énergie thermique, on transforme l'énergie ordonnée en une énergie du désordre. Il n'est pas difficile de constater que ces deux transformations inverses ne sont pas équivalentes: transformer un mouvement ordonnée en un mouvement désordonné est une opération beaucoup plus facile que de réaliser la transformation inverse.

L'exemple suivant le montre de façon claire. Soit une boîte contenant des boules noires et blanches rangées de façon que dans chaque moitié de la boîte ne se trouvent que des boules d'une seule couleur (fig. 97,*a*). Il suffit de secouer plusieurs fois la boîte pour que les boules se mélangent et se disposent dans un désordre complet

(fig. 97,*b*). Quelques secousses ont suffi pour détruire l'ordre et le transformer en désordre.

Mais il est impossible par de simples secousses de remettre les boules en ordre rangé, de sorte que dans chaque moitié on ne trouve que des boules de même couleur. Rigoureusement parlant, il est, en principe, possible qu'après de multiples secousses une secousse suivante quelconque amène à l'établissement de l'ordre désiré. Mais cet événement aléatoire est évidemment très peu probable. Le désordre s'établit pratiquement après chaque secousse, tandis que l'ordre après une seule secousse parmi un grand nombre d'autres.

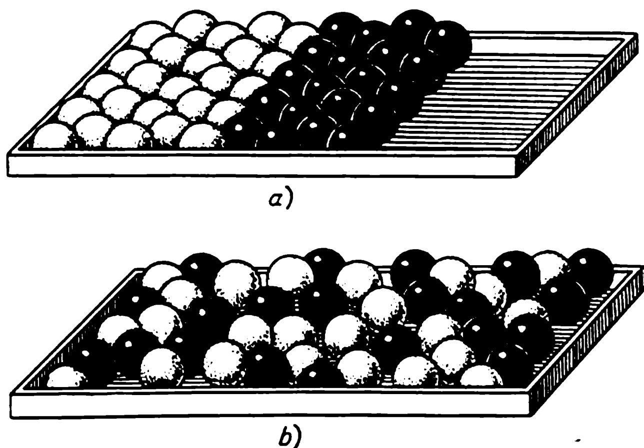


Fig. 97.

Cette singulière irréversibilité doit se manifester encore plus fortement pour tout système moléculaire, où le nombre de molécules est infiniment plus grand que celui des boules dans la boîte. Les chocs entre les molécules « secouent » le système et conduisent au désordre, même si à un instant donné un ordre s'est établi dans ce dernier.

Quand deux parties du corps sont à des températures différentes, on est en présence d'un état plus ordonné que celui qui s'établit après le nivellement des températures par conduction thermique. De même, si dans une enceinte divisée par une cloison se trouvent deux gaz différents, un tel état du système est plus ordonné qu'au cas du mélange de ces gaz, etc. Tout phénomène naturel se déroule toujours de manière à faire évoluer le système vers un plus grand désordre : les températures des corps s'égalisent d'elles-mêmes, les gaz se mélangent spontanément, etc.

L'analogie entre le degré de désordre du système et son entropie est évidente. Aussi est-il naturel de prendre l'entropie comme mesure

du désordre du système. En tenant compte de la liaison existant entre l'entropie et la probabilité de l'état, on peut dire que l'état se caractérisant par un plus grand désordre possède une plus grande probabilité thermodynamique que l'état plus ordonné.

L'irréversibilité des transformations thermiques y trouve également son explication : elles évoluent de façon à accroître le désordre du système. L'irréversibilité des transformations thermiques trouve son analogue dans l'irréversibilité de l'ordre et du désordre. Cela explique également le fait que toute forme d'énergie se transforme en fin de compte en chaleur, car l'énergie thermique est l'énergie des mouvements désordonnés, tandis que toutes les autres formes d'énergie constituent des mouvements plus ordonnés.

Résumons tout ce qui a été dit plus haut à propos de l'entropie en formulant encore une fois ses principales propriétés :

L'entropie est une fonction d'état du système.

Pour calculer l'entropie du système à l'état donné par rapport à un certain état pris pour point zéro, il faut calculer la valeur de $\int \frac{dQ}{T}$ dans une transformation *réversible* quelconque faisant passer le système de l'état donné à l'état zéro. L'entropie du système fermé demeure constante, si le système subit une variation *réversible* de l'état. L'entropie du système fermé dont l'état varie de façon *irréversible* s'accroît. La valeur maximale de l'entropie correspond à l'état d'équilibre. L'entropie est directement liée à la probabilité de l'état. L'accroissement de l'entropie du système dans une transformation irréversible de son état signifie que le système passe de l'état moins probable à l'état plus probable. L'entropie est la mesure du degré de désordre du système.

L'accroissement de l'entropie dans une transformation irréversible signifie que l'énergie possédée par le système devient moins susceptible d'être transformée en travail mécanique. A l'état d'équilibre, quand l'entropie a atteint sa valeur maximale, l'énergie du système est absolument intransformable en travail.

§ 91. Le « démon» de Maxwell

Maxwell a eu l'idée d'une expérience de pensée qui, à première vue, viole le second principe de la thermodynamique.

Soit un dispositif capable de « voir » les molécules isolées et qu'on place près de l'ouverture P de la cloison divisant en deux parties l'enceinte contenant un gaz (fig. 98). Supposons qu'à l'origine la pression et la température du gaz sont les mêmes dans les deux parties de l'enceinte. Nonobstant ce fait, par suite des agitations thermiques, les molécules passent constamment par l'ouverture de gauche à droite comme de droite à gauche ; la quantité de particules qui traversent dans les deux sens par unité de temps l'ouver-

ture restant la même, la température et la pression dans les deux parties de l'enceinte ne varient pas.

Imaginons maintenant que le dispositif mentionné plus haut et que Maxwell a appelé « démon » commence à fonctionner en ne laissant passer d'un côté que les molécules rapides et de l'autre les molécules lentes. Au bout d'un certain temps, grâce à cette consigne, dans l'une des moitiés de l'enceinte, celle vers laquelle le démon a laissé le passage ouvert aux molécules rapides, la vitesse moyenne des molécules devient plus grande que dans l'autre partie. Cela signifie que dans l'une des moitiés de l'enceinte le gaz acquiert une température plus élevée.

Ainsi donc, sans l'intervention d'aucun travail extérieur, il s'établit une différence de températures, ce qui constitue une violation du second principe de la thermodynamique qui n'« autorise » que le nivellement de la différence existante des températures, mais « interdit » l'apparition spontanée d'une telle différence.

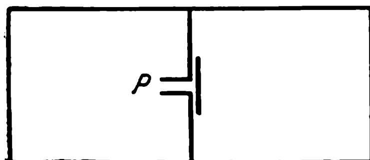


Fig. 98.

Or en réalité, il n'y a aucune violation. Le second principe n'est applicable qu'à des corps macroscopiques composés d'un très grand nombre de particules. Cela ressort de la liaison qui existe entre l'entropie et la probabilité et dont on ne peut parler quand le nombre de particules est petit. Or pour le démon de Maxwell le gaz n'est pas un corps macroscopique, puisqu'il est capable de distinguer les molécules isolées, auxquelles le second principe ne s'applique pas.

En ce qui concerne le mécanisme du phénomène, le paradoxe de Maxwell se résout de la façon suivante. En abandonnant, bien entendu, l'hypothèse du démon gardant l'ouverture avec l'intention de violer le second principe de la thermodynamique, on doit tout de même prévoir un certain dispositif. Ce dispositif étant mis en marche par les chocs des molécules (admettons que ce soit même des molécules rapides), il doit posséder lui-même des dimensions moléculaires. Les éléments de ce dispositif participeront donc aux agitations thermiques des molécules (du type brownien). Mais ces mouvements sont désordonnés, statistiques. Par suite, l'ouverture s'ouvrira suivant les lois du hasard et laissera passer non seulement des molécules rapides, mais également des molécules lentes, l'apparition de la différence attendue des températures ne s'observant pas en accord complet avec le second principe de la thermodynamique.

§ 92. Echelle thermodynamique des températures

En étudiant au chapitre I les procédés de mesure de la température, on a noté que ces mesures se heurtaient à une difficulté d'importance. Elle consiste dans ce que les échelles de températures qu'on établit en faisant appel à différents corps thermométriques ne coïncident pas entre elles.

On a fait maintenant connaissance avec une propriété qui est complètement indépendante de la nature de la substance et qui, par suite, peut servir de caractéristique thermométrique infaillible permettant d'établir l'échelle des températures. Cette propriété réside dans le fait que tout agent thermique dans une machine thermique réversible fournit un même rendement (évidemment aux mêmes températures de la chaudière et du condenseur).

Si l'agent thermique, quelle que soit sa nature, absorbe à la température T_0 la chaleur Q_0 et évacue sur le condenseur à la température T_1 la chaleur Q_1, on a alors la relation:

$$\frac{Q_0}{T_0}=\frac{Q_1}{T_1} \quad \text{ou} \quad \frac{Q_0}{Q_1}=\frac{T_0}{T_1}. \tag{92.1}$$

La dernière relation, qui se vérifie pour toute substance, permet d'utiliser la machine de Carnot en qualité de thermomètre original. Il est vrai que ce « thermomètre » ne permet de déterminer que le rapport de deux températures T_0 et T_1, mais non pas les températures elles-mêmes. Mais si l'on attribue à l'une des températures une valeur numérique donnée, ou si l'on choisit d'une manière ou d'une autre la grandeur du degré, on déterminera de la sorte la valeur de la température cherchée *).

On établira de la sorte l'échelle des températures qui sera indépendante de la nature de la substance et qui, par suite, sera physiquement irréprochable.

Illustrons par un exemple le procédé de mesure de la température avec ce « thermomètre » original. Il s'agit de mesurer la température T d'un certain corps en ne disposant que de la machine de Carnot.

Prenons en qualité de chaudière dans la machine de Carnot un réservoir d'eau à la température de son ébullition (on ne mesurera pas évidemment cette température, car on ne possède pas de thermomètre pour cela) et en qualité de condenseur, un réservoir à la température de la glace fondante (qui, pour les mêmes raisons, ne sera pas mesurée). Convenons encore que la différence de températures entre la chaudière et le condenseur sera divisée en 100 parties

*) Par décision de la X-ème Conférence générale des poids et mesures tenue en 1954, la température à laquelle il est attribué une valeur numérique déterminée est la température du point triple (voir ch. IX) de l'eau. Elle est considérée égale à 273,16 K.

(degrés) ; on aurait pu choisir un autre nombre quelconque de divisions, comme tout autre réservoir thermique. En plus de la machine de Carnot, il nous faudra encore un calorimètre pour mesurer les quantités de chaleur Q_0 et Q_1. Car avec le « thermomètre » de Carnot le problème thermométrique se réduit à un problème calorimétrique !

Parcourons maintenant le cycle de Carnot entre la chaudière et le condenseur choisis en se servant d'un corps quelconque en qualité d'agent thermique (sa nature ne jouant aucun rôle) et mesurons la quantité de chaleur Q_{chaud} soutirée à la chaudière et la quantité de chaleur Q_{cond} cédée au condenseur. Désignons, en attendant, par T_{chaud}, T_{cond} et T les températures (encore inconnues) de l'eau bouillante, de la glace fondante et du corps étudié. On peut alors écrire :

$$\frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{cond}}}=\frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{cond}}}. \tag{92.2}$$

Ensuite, parcourons encore une fois le cycle de Carnot mais en utilisant en qualité de condenseur le corps étudié, tout en conservant la même chaudière, ou bien en procédant à l'envers, le condenseur restant inchangé, on utilise le corps étudié en qualité de chaudière. En mesurant de nouveau la chaleur reçue de la chaudière Q_{chaud}, qui ne varie pas et demeure identique à celle de la première expérience, et la chaleur Q_{cond} évacuée sur le condenseur, on peut de nouveau écrire la relation

$$\frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{cond}}}=\frac{T_{\text{chaud}}}{T}. \tag{92.3}$$

On a ainsi deux équations (92.2) et (92.3) pour déterminer trois grandeurs T_{chaud}, T_{cond} et T. Mais on est en mesure d'écrire une troisième équation déterminant la dimension du degré :

$$T_{\text{chaud}}-T_{\text{cond}}=100.$$

Ces trois équations suffisent pour déterminer la température cherchée T et les grandeurs T_{chaud} et T_{cond}.

On peut encore ajouter qu'on aurait pu faire évoluer la machine à l'envers et la faire travailler comme une machine frigorifique. On aurait dû alors mesurer la quantité de chaleur transmise du condenseur à la chaudière, de même que la grandeur du travail extérieur dépensé à cet effet.

Personne n'a, bien entendu, mesuré la température de cette façon inhabituelle qui, de plus, est techniquement irréalisable. Mais cela n'est pas nécessaire, car l'échelle établie à l'aide de la machine de Carnot peut être reproduite en utilisant une substance concrète dont les propriétés sont bien connues. En qualité de cette substance on choisit le gaz parfait dont l'équation d'état est connue avec précision. Comme il a été montré, la formule (92.1) s'obtient

si l'on utilise en qualité de l'agent thermique dans la machine de Carnot le gaz parfait. On peut montrer que la température lue sur l'échelle du thermomètre à gaz et qu'on obtient en utilisant la formule

$$T = pV/R,$$

coïncide exactement avec la température qu'on aurait obtenue si l'expérience décrite avait pu être montée.

Notons que l'échelle de température qui se base sur les propriétés de la machine de Carnot réversible est appelée *échelle thermodynamique des températures*. Elle a été proposée par Kelvin, aussi les températures enregistrées à l'aide de cette échelle sont-elles mesurées en kelvins.

En ce qui concerne le zéro de l'échelle thermodynamique, on voit de la formule (80.12) qu'il doit correspondre à la température pour laquelle $Q_1 = 0$. Dans ce cas le rendement de la machine de Carnot est égal à l'unité et, par conséquent, il ne peut y avoir de température plus basse, car le rendement ne peut dépasser l'unité.

Comme l'échelle thermodynamique des températures coïncide avec celle du gaz parfait, le zéro de l'échelle de Kelvin se confond avec le zéro absolu de température, défini auparavant. On doit remarquer d'ailleurs que suivant le second principe de la thermodynamique le rendement de la machine thermique ne peut jamais être égale à l'unité: la quantité de chaleur reçue de la chaudière ne peut jamais tout entière être transformée en travail mécanique. Aussi le zéro absolu ne peut-il être atteint.

§ 93. Troisième principe de la thermodynamique

De nombreuses expériences montrent qu'avec l'abaissement de la température tout système tend à augmenter son degré d'ordre. On le constate en étudiant la structure des corps, leurs propriétés magnétiques ainsi que de nombreux autres phénomènes. On peut supposer que l'état d'ordre correspond à une moindre énergie des particules composant le corps mais que l'établissement de l'ordre à des températures élevées est contrarié par l'agitation thermique. Si l'on avait pu refroidir le corps jusqu'au zéro absolu, quand l'agitation thermique n'empêche plus l'établissement de l'ordre, il se serait établi dans le système un ordre aussi poussé qu'il est pensable et à cet état aurait correspondu une entropie minimale.

Une question se pose toutefois: comment se comporterait le corps à la température du zéro absolu si on lui appliquait un travail extérieur (par exemple, si on le comprimait)? L'entropie du corps peut-elle varier à la température du zéro absolu?

Les nombreuses expériences réalisées à des basses températures autorisent à formuler une conclusion importante qui s'énonce sous

la forme suivante (Nernst, 1906) : *à la température du zéro absolu toute variation de l'état se réalise sans modification de l'entropie.*

Cette assertion est habituellement appelée théorème de Nernst. Quelquefois ce théorème est élevé au rang du *troisième principe de la thermodynamique.*

Comme on l'a vu précédemment, l'interprétation probabiliste de la notion d'entropie permet de conclure qu'au zéro absolu cette dernière est nulle, ce qui évidemment ne contredit pas l'énoncé de Nernst.

Du fait que pour $T = 0$ l'entropie est aussi nulle, il s'ensuit que le zéro absolu est en principe inaccessible, car il n'est pas difficile de montrer que s'il existait un corps de température égale à zéro, on pourrait construire une machine à mouvement perpétuel de second genre, ce qui contredit le second principe de la thermodynamique. Quelquefois le troisième principe de la thermodynamique s'énonce comme le *principe de l'inaccessibilité du zéro absolu.*

Il s'ensuit du troisième principe de la thermodynamique (on l'appellera ainsi désormais) des conséquences importantes sur le comportement de la substance à de très basses températures. Ainsi, par exemple, il s'ensuit qu'avec l'abaissement de la température la capacité calorifique des corps doit tendre vers zéro en même temps que la température, et au zéro absolu elle doit s'annuler. L'expérience a bien confirmé cette tendance. On peut montrer que le coefficient de dilatation thermique des corps, le coefficient de compressibilité, etc. doivent également tendre vers zéro (et pour $T = 0$ devenir égaux à zéro). Tout cela se rapporte d'ailleurs aux systèmes se trouvant en état d'équilibre. Pour les corps ne se trouvant pas en équilibre, l'entropie peut, au zéro absolu, ne pas être nulle.

§ 94. Températures négatives

Si l'on se conforme à la définition de la température donnée au début du livre, c'est-à-dire si l'on considère qu'elle est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des particules, le titre de ce paragraphe semblera alors dénué de sens : l'énergie cinétique ne peut être négative ! Pour des systèmes atomiques dont l'énergie n'est constituée que de l'énergie cinétique des mouvements des particules, la température négative n'a, en effet, aucune signification.

Souvenons-nous qu'en plus de la définition moléculaire et cinétique de la température, on a mentionné au chapitre I le rôle de la température en qualité de grandeur régissant la distribution énergétique des particules (voir p. 58). Si l'on exploite cette notion plus générale de la température, on peut admettre la possibilité d'existence (tout au moins en principe) des températures négatives.

Il n'est pas difficile de constater que la formule de Boltzmann (9.2)

$$\frac{n}{n_0} = e^{-U/kT}$$

« permet » de façon formelle à la température de prendre des valeurs aussi bien positives que négatives.

En effet, dans cette formule n/n_0 est la fraction des particules se trouvant dans l'état d'énergie U, n_0 étant le nombre de particules possédant un état à énergie initiale, à partir de laquelle s'effectue le décompte de l'énergie U. Il découle de la formule que plus U est grand, moins grande est la fraction des particules n/n_0 possédant cette énergie. Ainsi, par exemple, pour $U = kT$ n est e fois inférieur à n_0 ($e = 2{,}71 \ldots$ est la base des logarithmes naturels). La fraction des particules possédant l'énergie $U = 2kT$ est beaucoup plus petite : dans ce cas n est e^2 fois inférieur à n_0. Il est clair qu'en état d'équilibre, auquel, comme on le sait, se rapporte la loi de Boltzmann, n est toujours inférieur à n_0.

En utilisant le logarithme pour l'égalité (9.2), il vient : $\operatorname{Log} \frac{n}{n_0} = -\frac{U}{kT}$, d'où il s'ensuit que

$$T = -\frac{U}{k \operatorname{Log}(n/n_0)}. \tag{94.1}$$

De cette expression il découle que si $n < n_0$, $T > 0$.

Si, toutefois, il existait un système atomique dans lequel n pouvait être *plus grand* que n_0, on pourrait affirmer que la température est susceptible d'acquérir également des valeurs négatives, car pour $n > n_0$ T devient négatif.

Il nous sera plus facile de comprendre en quelles circonstances cela est possible, si, au lieu d'envisager le système classique (pour lequel la température négative ne peut se concevoir), on s'adresse à un système quantique en profitant également de la conception de l'entropie qui, comme on vient de le voir, est une grandeur déterminant le degré de désordre du système.

Soit un système représenté par le schéma de ses niveaux énergétiques (voir, par exemple, la fig. 1, p. 17). Au zéro absolu toutes les particules du système considéré se situent sur leurs niveaux énergétiques les plus bas, les niveaux restants demeurant inoccupés. Dans ces conditions le système est ordonné au maximum et son entropie est nulle (sa capacité calorifique est également nulle).

Si maintenant on élève la température du système, en lui fournissant de l'énergie, les particules migreront également sur des niveaux d'énergie plus élevés qui de ce fait deviendront partiellement occupés et plus la température est grande, plus la population

des niveaux énergétiques est élevée. La répartition des particules suivant les niveaux énergétiques est définie par la formule de Boltzmann. Il s'ensuit donc que sur les niveaux supérieurs il y aura moins de particules que sur les niveaux inférieurs. Le remplissage de nombreux niveaux augmente évidemment le désordre du système, et, partant, son entropie croît avec l'élévation de la température. Le désordre maximal, et par suite le maximum d'entropie, aurait donc été atteint pour une distribution des particules entre les énergies correspondant à une distribution uniforme suivant tous les niveaux énergétiques. Cette distribution se traduirait dans la formule (94.1) par le fait que $n = n_0$ et, par suite, $T = \infty$. La distribution énergétique uniforme des particules correspond donc à une température infiniment grande et à une entropie maximale.

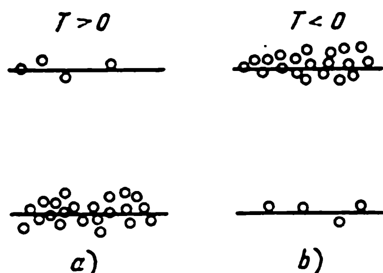


Fig. 99.

Or dans un système quantique, auquel on se réfère, une telle distribution est impossible, car le nombre de niveaux est infini, tandis que celui des particules est fini. Donc, dans un tel système l'entropie ne passe pas par un maximum mais croît de façon monotone avec la température. Pour une température infiniment grande, l'entropie sera également infiniment grande.

Imaginons maintenant un système (quantique) présentant une limite supérieure de l'énergie interne et dont le nombre de niveaux énergétiques est fini. Cela n'est évidemment possible que pour un système dont l'énergie ne comprend pas l'énergie cinétique du mouvement des particules.

Dans un tel système, au zéro absolu de température, les particules ne rempliront également que les niveaux énergétiques les plus bas et, par suite, l'entropie sera nulle. Avec l'élévation de la température les particules commencent à remplir également les niveaux supérieurs et entraînent, en conséquence, l'accroissement de l'entropie. On a représenté sur la figure 99,*a* un système à deux niveaux énergétiques. Mais étant donné que le nombre de niveaux énergétiques du système, comme celui des particules qui le composent, est maintenant fini, il se peut qu'en fin de compte on voie s'établir un état pour lequel les particules soient uniformément distribuées suivant les niveaux énergétiques. Comme on vient de le voir, à cet état correspond une température infiniment grande et une entropie maximale. L'énergie du système sera également dans ce cas maximale, mais non pas infinie, de sorte que l'ancienne définition de la température comme une énergie moyenne des particules devient inapplicable.

Si maintenant, par un procédé quelconque, on communique au système ayant déjà acquis une température infiniment grande une énergie supplémentaire, les particules continueront alors de migrer sur le niveau énergétique plus élevé, ce qui rendra la population de ce dernier plus nombreuse que celle du niveau inférieur (fig. 99,*b*). Il est évident que cette concentration préférentielle des particules sur les niveaux plus élevés correspond déjà à une certaine mise en ordre devant le désordre complet existant pour $T = \infty$, c'est-à-dire devant une distribution uniforme des particules entre les énergies. L'entropie ayant atteint son maximum pour $T = \infty$ commence donc à diminuer avec l'apport continu de l'énergie. Mais si avec l'accroissement de l'énergie l'entropie au lieu d'augmenter diminue, cela signifie que la température n'est plus positive, mais négative.

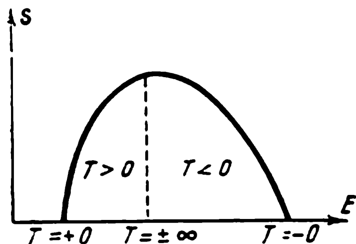


Fig. 100.

Plus l'apport d'énergie au système est grand, plus grand sera le nombre de particules ayant migré sur les niveaux énergétiques les plus élevés. A la limite, on peut imaginer la situation pour laquelle toutes les particules se concentreront sur les niveaux les plus élevés. Un tel état est également un état bien ordonné. Il ne diffère en rien de celui quand toutes les particules occupent les niveaux les plus bas : dans les deux cas le système est complètement mis en ordre et l'entropie est nulle. On peut donc noter la température à laquelle s'établit cet état de mise en ordre complet par -0, pour le différencier du zéro absolu « commun » $(+0)$. La différence entre ces deux « zéros » est que dans le premier cas on s'en approche du côté des températures négatives et dans le second du côté des températures positives.

Ainsi donc les températures pensables ne se limitent pas à l'intervalle allant de zéro absolu à l'infini, mais s'étendent de $+0$ par $+\infty$, $-\infty$ jusqu'à -0, $+\infty$ et $-\infty$ coïncidant dans ce cas. Sur la figure 100 on a représenté la courbe de dépendance de l'entropie de l'énergie du système. La partie de la courbe se trouvant à gauche du maximum correspond aux températures positives, celle située à droite aux températures négatives. Au point correspondant au maximum les températures sont égales à $\pm\infty$.

Sous l'angle de la mise en ordre et, partant, de l'entropie, trois états extrêmes sont donc possibles :

1. Ordre total, les particules étant concentrées sur les niveaux d'énergie les plus bas. Cet état correspond au zéro absolu « commun » $(+0)$.

2. Désordre complet, les particules étant uniformément distribuées suivant tous les niveaux énergétiques. A cet état correspond la température $\pm\infty$.

3. De nouveau, l'ordre total, les particules n'occupant que les niveaux énergétiques supérieurs. A la température correspondant à cet état est attribuée la valeur -0.

On est donc ici en présence d'une situation paradoxale : pour aboutir aux températures négatives, il a fallu non pas refroidir le système au-dessous du zéro absolu, ce qui est impossible, mais, au contraire, accroître son énergie ; la température négative ($T < 0$) apparaît donc comme supérieure à la température infiniment grande !

Il y a une différence très importante entre les deux états totalement ordonnés dont on vient de parler, les états de températures $+0$ et -0.

L'état correspondant au zéro absolu « commun », s'il avait pu être créé dans le système, s'y serait conservé aussi longtemps que l'on eût voulu, à la condition d'être sûrement isolé du milieu extérieur, au sens qu'aucun apport d'énergie ne lui est fait de ce milieu. C'est un état d'équilibre stable que le système ne peut rompre spontanément sans intervention de l'extérieur. Cela est dû à ce que l'énergie du système dans cet état est minimale.

De l'autre côté, l'état correspondant au zéro absolu négatif est un état fort instable, car l'énergie du système est maximale. Si l'on avait pu amener le système à cet état, puis qu'on l'eût abandonné à lui-même, ce dernier aurait quitté immédiatement cet état d'équilibre instable. Il n'aurait pu être maintenu qu'à la condition d'un apport continu d'énergie au système. Sans quoi les particules situées aux niveaux supérieurs « chuteront » immanquablement sur les niveaux inférieurs.

Le caractère commun des deux « zéros » est leur inaccessibilité : pour les atteindre, il faut dépenser une énergie infiniment grande.

D'ailleurs ce n'est pas seulement l'état correspondant à la température du zéro négatif qui est instable, sont également tous les états de températures négatives. Il leur correspond à tous des valeurs de $n > n_0$, or pour un équilibre stable il faut une relation inverse entre n et n_0.

On a déjà noté que les températures négatives sont plus élevées que les températures positives. Aussi si l'on amène le corps, chauffé (on ne peut dire refroidi) jusqu'à des températures négatives, en contact avec le corps dont la température est positive, l'énergie se transmettra alors du premier au second et non pas de façon inverse. Cela signifie que sa température est supérieure, quoiqu'elle soit négative. Dans le contact de deux corps aux températures négatives l'énergie sera transmise du corps dont la valeur absolue de la température est inférieure au corps dont la valeur numérique de la température est plus élevée.

Le corps échauffé jusqu'à une température négative, étant dans un état fort instable, perd facilement son énergie. Aussi pour créer un tel état faut-il que le système soit sûrement isolé d'autres corps (au moins des systèmes dissemblables, c'est-à-dire ne possédant pas un nombre fini de niveaux énergétiques) *).

D'ailleurs l'état à température négative est si instable que même dans le cas où le système, ayant acquis cet état, se trouve isolé et ne peut transmettre son énergie à quiconque, il peut tout de même transmettre son énergie sous forme de rayonnement jusqu'à l'acquisition de l'état (d'équilibre) aux températures positives.

Il reste encore à ajouter que les systèmes atomiques à assortiment limité de niveaux énergétiques, qui, comme on vient de le voir, peuvent acquérir un état à température négative, ne sont pas seulement des constructions théoriquement pensables. Ces systèmes existent en réalité et on peut y atteindre la température négative. Le rayonnement émanant avec le transfert de l'état à température négative en l'état à température positive est utilisé dans la pratique dans des appareils spéciaux, les masers et les lasers. Mais on ne peut s'arrêter ici sur cette question plus en détail.

---

*) On a montré auparavant que la notion de température est organiquement liée à celle de l'équilibre. Aussi, rigoureusement parlant, ne peut-on parler dans le cas examiné de la température que de façon formelle. Rappelons que l'équation de Boltzmann établit aussi une distribution énergétique équilibrée des particules.

CHAPITRE VII

PROPRIÉTÉS DES LIQUIDES

L'étude des propriétés des gaz soumis à des pressions élevées, quand ils ne peuvent plus être considérés comme parfaits, nous a conduit à la conclusion que les propriétés des liquides ne doivent pas aussi en différer beaucoup. Cela découle déjà du fait de l'existence de la température critique, à laquelle la différence entre le liquide et sa vapeur disparaît, ainsi que de la possibilité, qui en est le corollaire, de passage ininterrompu de l'état gazeux à l'état liquide. Quant à l'équation d'état des gaz réels, de par son sens, elle décrit aussi bien l'état gazeux que l'état liquide, ainsi que le transfert de l'un dans l'autre. Il semble que tout contribue à montrer qu'il n'existe entre le liquide et le gaz qu'une différence quantitative de densité.

Dans une certaine mesure cela est vrai. Mais la différence quantitative entre le liquide et le gaz est si grande (ils diffèrent en densité de plus de mille fois une fois éloignés de la température critique) que le comportement et les propriétés des liquides et des gaz apparaissent qualitativement différents.

Les caractéristiques essentielles du liquide sont sa propriété de conserver son volume (à la différence des gaz, le volume du liquide ne se détermine pas par celui du récipient) et l'existence pour les liquides d'une surface libre.

Comme on le sait déjà, l'équation de Van der Waals est une équation approchée et elle ne peut pas être utilisée pour des calculs aussi précis de différents phénomènes, comme cela était possible pour les gaz parfaits en utilisant l'équation de Clapeyron. Cependant certaines propriétés des liquides peuvent être étudiées, du moins qualitativement, sur la base de l'équation d'état. On peut ranger au nombre de ces propriétés, par exemple, la dilatation et la compressibilité. C'est par ces phénomènes volumétriques qu'on commencera l'étude des propriétés des liquides. Ensuite on abordera l'étude d'autres propriétés volumétriques des liquides en les comparant aux propriétés respectives des gaz. On étudiera ensuite les phénomènes superficiels, c'est-à-dire les phénomènes engendrés par l'existence dans les liquides d'une surface libre.

§ 95. Caractéristiques volumétriques des liquides

Examinons tout d'abord les propriétés des liquides qui peuvent être déduites directement de l'équation d'état : la compressibilité et la dilatation thermique.

Compressibilité des liquides. Le coefficient de compressibilité χ du corps est, comme on le sait, la variation relative du volume dV en fonction de la modification de la pression p en l'unité de temps,

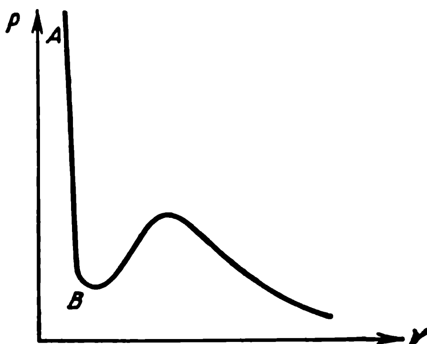


Fig. 101.

c'est-à-dire la grandeur

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}. \tag{95.1}$$

Pour les gaz parfaits, comme il a été montré au chapitre I (p. 38)

$$\chi = -1/p,$$

de sorte que pour $p = 1$ atmosphère $\chi = -1$ atm^{-1} : avec l'accroissement de la pression de une à deux atmosphères, le volume du gaz diminue de deux fois.

Les liquides, à la différence des gaz, se compriment très faiblement. Cela découle directement de la courbe représentant l'équation de Van der Waals (fig. 101) sur laquelle à l'état liquide correspond le secteur AB. La pente que ce secteur accuse montre que la dérivée $\frac{dV}{dp}$, et par suite la compressibilité, est très faible : pour produire une petite variation de volume, il faut une très grande variation de pression.

L'expérience montre que le coefficient de compressibilité des liquides est en fait très faible et, pour la plupart des liquides, il se situe dans les limites de 10^{-4} à 10^{-5} atm^{-1}. Il est donc des dizaines et des centaines de milliers de fois plus petit que pour les gaz. Parmi les liquides, c'est l'hélium liquide qui possède la plus grande

compressibilité. A une pression de plusieurs atmosphères son coefficient χ est égal à $8 \cdot 10^{-3}$ atm^{-1}. Le coefficient de compressibilité de l'eau est égal à $4{,}53 \cdot 10^{-5}$, du mercure à $3{,}95 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}.

Le coefficient de compressibilité est fonction de la pression et diminue quand cette dernière augmente. C'est tout à fait naturel, car à mesure que le liquide se comprime les distances entre les particules qui le composent diminuent et, partant, les forces de répulsion augmentent, ce qui tout naturellement gêne le rapprochement subséquent des particules. Il faut noter que si pour des pressions ordinaires les compressibilités des différents liquides se distinguent fortement l'une de l'autre, pour des pressions très fortes les coefficients de compressibilité de tous les liquides deviennent presque égaux.

Le coefficient de compressibilité d'un liquide dépend de la température. En effet, au cours de l'échauffement, du fait de la dilatation thermique, le volume du liquide s'accroît et les distances entre les molécules augmentent. Par suite, les forces de répulsion entre les particules diminuent et la compression du liquide se facilite. Aussi le coefficient de compressibilité augmente-t-il avec l'accroissement de la température. L'élévation de la température produit donc une action inverse à l'accroissement de la pression (cela concerne non seulement les liquides et non pas uniquement la compressibilité).

Les particularités de la compressibilité, qu'on vient de décrire, peuvent être déduites directement de l'équation de Van der Waals. Etant donné que cette équation lie la pression, le volume et la température, on peut en déduire la grandeur $\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}$ qui détermine le coefficient de compressibilité [voir formule (95.1)]. Dans le calcul il faut seulement tenir compte de ce que les constantes a et b entrant dans l'équation d'état ne sont pas en réalité des constantes et dépendent de la température (la constante b dépendant en outre du volume spécifique de la substance), cette dépendance ne pouvant être déterminée que par une expérience. L'ensemble des données d'expérience a permis d'obtenir la formule empirique suivante du coefficient de compressibilité du liquide:

$$\chi = \frac{A}{V(p + p_T)}, \tag{95.2}$$

où A est une certaine fonction qui croît avec la température, p la pression extérieure et p_T la pression liée aux forces de Van der Waals (a/V^2) à la température T. La formule (95.2) montre que le coefficient de compressibilité croît avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression.

La formule (95.2) est évidemment une formule approchée ne s'appliquant qu'à un domaine de pressions relativement limité.

Définition empirique de la compressibilité du liquide. Les appareils et les instruments servant à mesurer la compressibilité sont dénommés *piézomètres*. Un piésomètre de construction fort simple, servant à la mesure du coefficient de compressibilité d'un liquide à des pressions relativement faibles, est représenté schématiquement sur la figure 102. Le liquide étudié est introduit dans le récipient A de manière qu'il remplisse le tube capillaire a. Ce dernier est placé dans une enceinte B, où une pression élevée peut être créée qu'un manomètre M permet de mesurer. Etant donné que sur les parois du récipient A contenant le liquide s'exerce de l'intérieur comme de l'extérieur une même pression, le volume du récipient ne varie pas sous l'action d'une pression extérieure (il faut s'en assurer quand on procède à des mesures de la compressibilité).

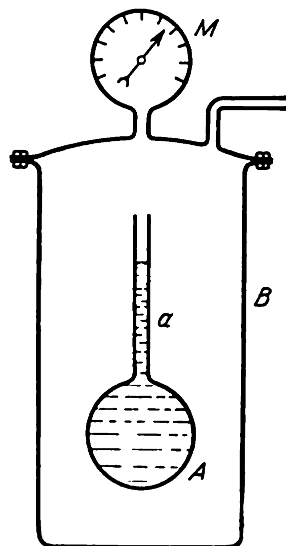


Fig. 102.

Sous l'action de la pression appliquée, le volume du liquide contenu dans le récipient A diminue quelque peu et cette diminution peut être observée d'après l'abaissement du niveau dans le tube capillaire a. Vu la faible valeur du coefficient de compressibilité, cette diminution de volume dans le récipient n'aurait pas pu être ressentie sans le tube capillaire.

Si l'aire de la section du tube capillaire est S et le niveau du liquide s'y est abaissé de Δh, la variation de volume sera $S\Delta h$. Connaissant le volume initial du liquide et en lisant sur le manomètre la variation de pression, on peut calculer le coefficient de compressibilité d'après la formule (95.1).

Dilatation thermique du liquide. La dilatation thermique d'une substance se caractérise, comme on le sait, par le coefficient de dilatation volumétrique

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}, \qquad (95.3)$$

c'est-à-dire par la variation relative du volume V avec la variation de la température T de 1 K.

Au chapitre I on a montré que pour un gaz parfait $\alpha = 1/T$. A la température de la glace fondante ($T = 273$ K) $\alpha = 1/273$ ($3{,}66 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}). Pour les liquides, le coefficient de dilatation volumétrique a une valeur numérique beaucoup plus petite et il dépend moins fortement de la température.

On a donné au tableau 15 les valeurs de α pour quelques liquides à la température ambiante.

Tableau 15

Coefficient de dilatation volumétrique de quelques liquides à la température ambiante

Substance	α, K^{-1}	Substance	α, K^{-1}
Alcool éthylique	$1,1\cdot10^{-1}$	Huile d'olive	$7,2\cdot10^{-4}$
Ether	$1,63\cdot10^{-3}$	Eau (à 15 °C)	$1,5\cdot10^{-4}$
Glycérine	$5,3\cdot10^{-4}$	Eau (à 90 °C)	$7,0\cdot10^{-4}$
Mercure	$1,8\cdot10^{-4}$		

Il s'ensuit de ce qu'on vient de dire à propos de l'action de la pression et de la température que le coefficient de dilatation volumétrique doit diminuer avec l'augmentation de la pression (qui, évidemment, entrave la dilatation) et s'accroître avec l'élévation de la température.

Le phénomène de la dilatation thermique, de même que celui de la compressibilité, peut être étudié sur la base de l'équation d'état de Van der Waals, de laquelle on peut tirer la valeur de la grandeur $\frac{dV}{dT}$ qui détermine le coefficient α (voir ch. VIII).

Remarquons ici que de la loi des états correspondants il s'ensuit que tous les liquides à des températures réduites identiques doivent posséder un même coefficient de dilatation thermique. Il en est de même pour le coefficient de compressibilité. L'expérience confirme très bien (beaucoup mieux que les autres corollaires de l'équation de Van der Waals) cette déduction.

Relation entre les coefficients de compressibilité et de dilatation thermique volumétrique. Des considérations les plus générales, même en ignorant l'équation d'état de la substance, on peut déduire les relations suivantes entre les grandeurs:

1) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ qui est la variation du volume du corps par unité de variation de la température à pression constante (dilatation thermique);

2) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ qui est la variation du volume du corps par unité de variation de la pression subie par le corps à température constante (compressibilité);

3) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ qui est la variation de la pression par unité de variation de la température à volume constant du corps (tension thermique).

Il ressort des considérations suivantes qu'il doit exister un lien entre ces grandeurs. Si un corps soumis à un échauffement se dilate, c'est-à-dire augmente son volume V, alors, en augmentant la pression extérieure p, on peut le comprimer jusqu'au volume primitif. Donc, en augmentant simultanément la température et la pression, on peut maintenir le volume constant. Il est facile de saisir que l'augmentation de pression correspondant à l'unité de variation de la température $\frac{\partial p}{\partial T}$, nécessaire à la compensation de l'accroissement de volume engendré par cette variation de température, est d'autant plus grande qu'est importante la dilatation thermique $\frac{\partial V}{\partial T}$ et qu'est faible la compressibilité du corps $\frac{\partial V}{\partial p}$. Cette condition détermine précisément la liaison entre les trois grandeurs mentionnées.

Essayons de déterminer cette liaison quantitativement. La relation entre la pression, le volume et la température s'établit par l'équation d'état

$$p = f(V, T). \tag{95.4}$$

Quelle que soit la forme de la dépendance (95.4), on peut affirmer que si l'on fait passer le corps de l'état défini par les valeurs de V et T à un état infiniment proche aux valeurs du volume et de la température $V + dV$ et $T + dT$, la pression dp, engendrée par cette variation, ne dépend pas de la voie suivie dans la transformation d'état. Cela signifie que

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \tag{95.5}$$

est une différentielle totale, c'est-à-dire que la variation totale de la pression est égale à la somme des variations de la pression, engendrées séparément par la variation du volume et par la variation de la température.

Rappelons une fois de plus qu'à température constante ($dT = 0$) la variation de la pression est de sens contraire à celle du volume. Si c'est le volume qui reste constant ($dV = 0$), le signe de la variation de la pression est le même que celui de la variation de la température.

Si l'on choisit le rapport de la variation du volume dV à la variation de la température dT de manière que la pression demeure constante, c'est-à-dire de manière que $dp = 0$, ce rapport, selon la définition de la dérivée partielle, devra alors s'écrire sous la forme: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Alors, de l'équation (95.5) il s'ensuit identiquement (pour

$dp = 0$):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}, \qquad (95.6)$$

ou, en tenant compte de ce que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V},$$

on obtient l'identité symétrique suivante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1, \qquad (95.7)$$

qui est l'expression quantitative qui lie les grandeurs considérées.

Cette relation s'applique, évidemment, à tous les corps.

Récrivons l'égalité (95.7) de la sorte qu'il y entre le coefficient de dilatation volumétrique α et le coefficient de compr ssibilité (isotherme) χ mesurés expérimentalement:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \chi = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

On obtient: $\alpha V \frac{1}{\chi V}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$, ou

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\alpha}{\chi}. \qquad (95.8)$$

L'équation (95.8) montre que si l'on fait varier l température du liquide (cela concerne également toute substance) à volume constant, la variation de la pression engendrée par la variation de la température de un degré est égale au rapport des coefficients de dilatation thermique volumétrique et de compressibilité.

Si, par exemple, un tube soudé au chalumeau est en entier rempli de mercure, alors avec la variation de la température de 1 K la pression variera de la grandeur Δp égale à α/χ (le coefficient de dilatation thermique de la substance solide du tube est beaucoup inférieur à celui du mercure, on peut donc négliger la variation du volume du tube). Pour le mercure $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, tandis que $\chi = -3{,}9 \cdot 10^{-6}$. Donc $\Delta p = 46{,}5$ atmosphères, c'est-à-dire qu'il se manifeste une pression très importante. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas, en particulier, chauffer le thermomètre à mercure jusqu'à ce que le mercure, en se dilatant, remplisse tout le volume du tube capillaire; une élévation subséquente, même insignifiante, de la température entraîne la destruction du tube capillaire.

Il s'ensuit de (95.8) que si le coefficient de dilatation thermique volumétrique du liquide est connu, on est alors en mesure de déter-

miner le coefficient de compressibilité. A cet effet on peut utiliser l'appareil dont le schéma est donné à la figure 103. Le récipient muni d'un tube fin est rempli par du liquide étudié et placé dans une chaudière permettant de modifier la température du liquide. Le tube est relié à un ballon contenant du gaz sous pression (l'azote ou l'argon, pour ne pas déclencher des réactions chimiques dans le liquide). Avec l'échauffement, le niveau dans le tube doit monter par suite de la dilatation thermique, mais cette montée est neutra-

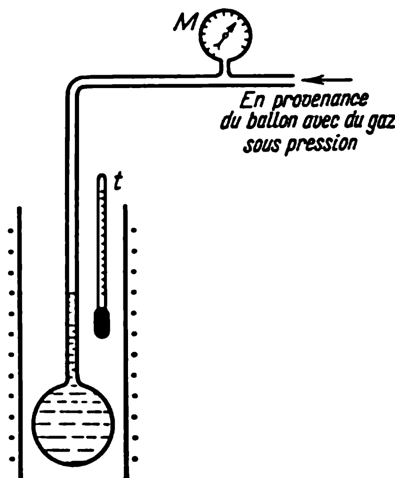


Fig. 103.

lisée par l'accroissement de la pression au-dessus du liquide. En mesurant à l'aide du thermomètre t la variation de la température du liquide et au moyen du manomètre M la variation de la pression qui maintient inchangé le niveau du liquide dans le tube, on peut, en utilisant l'équation (95.8), calculer le coefficient de compressibilité.

Détermination expérimentale du coefficient de dilatation thermique volumétrique du liquide. Les appareils servant à la mesure du coefficient de dilatation thermique des corps sont dénommés *dilatomètres*. Le procédé le plus élémentaire utilisé en dilatométrie est le suivant.

Le liquide étudié est versé dans un récipient muni d'un tube thermométrique de manière que le liquide remplisse une partie de ce tube. Si au moyen d'une chaudière dans laquelle est placé le récipient (voir fig. 104) on élève la température du liquide, le niveau de ce dernier, du fait de la dilatation thermique, montera de Δh. En mesurant avec le thermomètre t la variation de température Δt

et connaissant le volume initial V_0 du liquide, on peut calculer le coefficient de dilatation volumétrique suivant la formule

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{S \Delta h}{V_0 \Delta t}, \tag{95.9}$$

où S est l'aire de la section du tube. Le volume initial V_0 du liquide se détermine facilement d'après sa masse M et la densité ρ

$$V_0 = M/\rho.$$

L'aire de la section du tube se détermine également d'après la masse du liquide, de densité connue, remplissant une fraction déterminée (de longueur l) du tube:

$$S = M/\rho l.$$

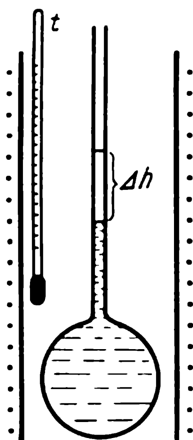


Fig. 104.

La méthode décrite n'est pas très précise et, en premier lieu, parce qu'on n'y tient pas compte de la variation du volume du récipient contenant le liquide. Aussi, en utilisant cette méthode, est-il nécessaire d'introduire des corrections correspondantes.

Une autre méthode de détermination du coefficient de dilatation volumétrique, exempte de ce défaut, est la méthode classique proposée par Dulong et Petit et perfectionnée par Régniot. Cette méthode se base sur l'équilibre de deux colonnes de liquide dans des vases communicants, quand les liquides y possèdent des températures différentes. Dans ce cas les hauteurs des colonnes sont en raison inverse des densités du liquide qui y est contenu.

Le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 105. Le liquide étudié remplit le tube A auquel on a donné la forme représentée sur la figure. Les extrémités ouvertes des tubes sont rapprochées pour faciliter la lecture de la différence des niveaux. Les deux branches verticales du tube sont placées dans des thermostats B_1 et B_2 constitués par des enveloppes dans lesquelles circule l'eau de température donnée. A l'aide de ces enveloppes on établit dans les deux branches du tube la différence de températures exigée des liquides. Grâce à quoi les densités de liquide y seront également différentes. Les extrémités du tube sont également placées dans un thermostat B_3 qui maintient leur température au niveau de la branche plus froide.

Sur le dessin on voit, d'après la différence des niveaux, que la branche de droite (B_2) est plus froide que celle de gauche. Pour simplifier, admettons que les deux branches sont de même hauteur, de sorte que $H_1 = H_2 = H$.

Considérant que la pression de la colonne du liquide est égale au produit de la densité du liquide par l'accélération de la chute libre g et par la hauteur de la colonne, on peut écrire que la différence de pressions dans les branches verticales est $H(\rho_2 - \rho_1) g$, où ρ_1 et ρ_2 sont les densités de liquide dans les branches de droite (froide) et de gauche (chaude). Cette différence de pressions est équilibrée par la différence des niveaux $h_1 - h_2$ engendrant la différence des pressions $(h_1 - h_2) g\rho_2$. On peut donc écrire l'équation évidente:

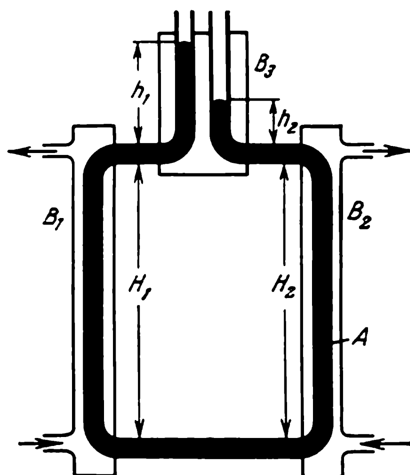


Fig. 105.

$$H(\rho_2 - \rho_1) = (h_1 - h_2)\rho_2. \qquad (95.10)$$

Le volume du liquide à une certaine température t est lié au volume V_0 du même liquide à une certaine autre température t_0 par la relation connue

$$V_t = V_0(1 + \alpha\Delta t),$$

où $\Delta t = t - t_0$ et α est le coefficient de dilatation thermique. Appliquée au cas considéré, cette formule prend la forme:

$$V_{t_1} = V_{t_2}(1 + \alpha\Delta t), \quad \text{ou} \quad \frac{V_{t_1}}{V_{t_2}} = 1 + \alpha\Delta t,$$

où t_1 et t_2 sont les températures des branches de gauche et de droite, tandis que $\Delta t = t_1 - t_2$.

Le rapport des densités de liquide dans les deux branches est évidemment inverse au rapport des volumes. Aussi

$$\frac{\rho_1}{\rho_2}=\frac{1}{1+\alpha\Delta t}, \quad \text{ou} \quad \rho_1=\frac{\rho_2}{1+\alpha\Delta t}.$$

Portant cette valeur de ρ_1 dans la formule (95.10), on obtient sans difficultés

$$H-\frac{H}{1+\alpha\Delta t}=h_1-h_2,$$

d'où on tire l'expression de α:

$$\alpha=\frac{h_1-h_2}{[H-(h_1-h_2)]\,\Delta t}. \tag{95.11}$$

Ainsi donc, pour déterminer α, il faut mesurer soigneusement la différence des niveaux $h_1 - h_2$, la hauteur des colonnes H et la différence des températures Δt. Au cours des mesures il faut veiller à l'égalité rigoureuse des deux branches. Dans des montages expérimentaux on prévoit des dispositifs spéciaux permettant de régler les hauteurs H_1 et H_2. On peut d'ailleurs effectuer les mesures également dans le cas où les hauteurs des parties verticales du tube ne sont pas égales. La formule permettant de calculer α prend alors la forme:

$$\alpha=\frac{(H_1-H_2)-(h_1-h_2)}{[H_2+(h_1-h_2)]\,\Delta t}.$$

Comme la pression de la colonne de liquide ne dépend que de sa hauteur et de la densité du liquide et est indépendante de son diamètre, il n'est pas nécessaire d'introduire des corrections tenant compte de la dilatation thermique de la substance du tube.

Anomalie de l'eau. La plupart des liquides, comme d'ailleurs d'autres corps également, augmentent leur volume avec l'élévation de la température en diminuant en même temps leur densité. Quant à l'eau, elle présente une certaine anomalie consistant dans ce qu'à des températures allant de 0 °C à 4 °C l'élévation de la température entraîne non pas une augmentation mais une diminution du volume, de sorte qu'à 4 °C l'eau a une densité maximale.

Cette anomalie s'explique par le fait que les molécules de l'eau *s'associent* partiellement, c'est-à-dire constituent des groupes de plusieurs molécules en formant des macromolécules de nature particulière. Il semble que l'eau soit formée de trois genres de molécules correspondant respectivement aux formules H_2O, $(H_2O)_2$ et $(H_2O)_3$ dont le volume spécifique est différent. A des températures différentes, le rapport des concentrations de ces groupes de molécules varie. C'est ce qui explique que pour une température déterminée (4 °C) le volume spécifique de l'eau prend une valeur minimale.

Une anomalie analogue possède également l'hélium liquide dont la densité est maximale à 2,186 K. Dans ce cas cependant l'anomalie s'explique par le fait qu'à la température du maximum de densité l'hélium liquide subit un changement de phase, de sorte qu'au-dessus et au-dessous de cette température on a des phases différentes de l'hélium liquide qu'on appelle He I et He II (voir ch. VIII) dont les propriétés, comme on le verra plus loin, diffèrent de façon frappante. Il est intéressant de noter que l'hélium liquide est le seul liquide dans la nature au sein duquel s'observe un changement de phase.

§ 96. Capacité calorifique des liquides

Les relations simples, qui ont été obtenues pour la capacité calorifique des gaz parfaits des équations fournies par la théorie cinétique, ne peuvent s'appliquer à des liquides (comme d'ailleurs à des gaz réels), car leur énergie interne est définie non seulement par l'énergie cinétique des agitations thermiques des particules, mais également par leur énergie potentielle d'interaction.

L'expérience montre que la capacité calorifique des liquides dépend de la température, cette dépendance variant pour les différents liquides. Pour les uns (et c'est la majorité), la capacité calorifique augmente avec l'élévation de la température, pour les autres, au contraire, elle diminue (le mercure). Pour certains liquides la capacité calorifique diminue d'abord avec l'élévation de la température, ensuite, après avoir passé par un minimum, elle commence à croître. C'est précisément le comportement de la capacité calorifique de l'eau (c'est encore une de ses nombreuses anomalies).

Comme pour les gaz, il faut distinguer pour les liquides la capacité calorifique à volume constant et la capacité calorifique à pression constante. La différence entre les chaleurs molaires $C_p - C_V$ est évidemment égale au travail de la dilatation $p\,dV$ (p étant la pression moléculaire) d'une mole de liquide échauffée de un degré. La valeur numérique de cette différence dépend par suite de la valeur du coefficient de dilatation thermique volumétrique du liquide. A la différence des gaz parfaits, la valeur de $C_p - C_V$ pour les liquides n'est pas égale à la constante universelle R. Elle peut être aussi bien plus grande, que plus petite, selon la valeur de α et de la grandeur des forces intérieures d'interaction des particules du liquide que doit justement surmonter le travail dû à la dilatation (la pression p dans l'expression $p\,dV$ est précisément en rapport avec ces forces).

Ainsi, par exemple, pour l'argon liquide à 140 K la chaleur molaire $C_p = 15{,}4$ cal/mol·K, tandis que $C_V = 4{,}65$ cal/mol·K et, par suite, la différence des chaleurs molaires $C_p - C_V = 10{,}75$ cal/mol·K. Or pour l'eau à la température d'environ 0 °C,

la chaleur molaire $C_p = 18{,}1$, tandis que $C_V = 18{,}09$ cal/mol·K, de sorte que $C_p - C_V = 0{,}01$ cal/mol·K.

La capacité calorifique des liquides ne peut donc être exprimée par des formules aussi simples que celles des gaz parfaits. Les valeurs numériques des capacités calorifiques peuvent être des plus variées. Font exception les métaux liquides dont la chaleur molaire est généralement proche de la valeur de $3R \approx 6$ cal/mol·K.

§ 97. Phénomènes de transfert dans les liquides

Dans les liquides, comme dans les gaz, s'observent des phénomènes de diffusion, de transmission de chaleur et de viscosité. Mais le mécanisme de ces phénomènes dans les liquides diffère de celui observé dans les gaz.

Les phénomènes de transfert dans les gaz se définissent par la longueur du libre parcours des molécules. C'est précisément pour cette raison que les expressions de tous les coefficients de transfert contiennent en qualité de facteur la longueur du libre parcours. Mais pour les liquides, comme pour les gaz très denses, la notion de longueur du libre parcours perd son sens. Dans les liquides, la distance moyenne entre les molécules est du même ordre de grandeur que les dimensions des molécules elles-mêmes. Les molécules n'y ont donc pas de « libre parcours ». Les molécules de liquide ne peuvent qu'effectuer de petites oscillations dans les limites fixées par les distances intermoléculaires.

Toutefois, de temps en temps, la molécule oscillante, du fait de la fluctuation, peut acquérir des molécules voisines une énergie excédentaire qui est suffisante pour effectuer un bond à une certaine distance δ. A cette nouvelle place la particule se maintiendra quelque temps en oscillant, jusqu'à ce qu'elle recoive de nouveau, grâce à la fluctuation, l'énergie nécessaire à un bond ; elle réalisera de nouveau un bond, etc. Ces oscillations suivies de bonds constituent justement les agitations thermiques des molécules de liquide.

Quelle est la fréquence de ces bonds moléculaires ? Quelle est la durée du laps de temps séparant deux bonds ? Cela dépend des propriétés des molécules, des forces d'interaction entre ces dernières, de la densité du liquide. Quoique les forces d'interaction entre les molécules soient de nature très complexes, il est tout de même possible de formuler quelques considérations sur les mouvements des particules ainsi que sur les phénomènes de transfert qui y sont liés.

Pour le phénomène de *diffusion* dans le liquide, comme pour toute substance, la loi de Fick demeure toujours vraie (voir p. 158). Quant à l'expression du coefficient de diffusion D, elle peut être déduite des considérations suivantes.

Si l'on désigne le temps écoulé entre deux bonds (on peut l'appeler durée de vie « sédentaire » de la molécule) par t, la grandeur δ/t

est alors la vitesse de la molécule. On peut ainsi comparer $\bar{\delta}$ à la longueur moyenne du libre parcours, et $\bar{\delta}/\bar{t}$ à la vitesse moyenne de la molécule. Par analogie avec les gaz parfaits pour lesquels le coefficient de diffusion se détermine par le produit de la longueur du libre parcours par la vitesse moyenne des molécules [voir formule (42.1)], on peut de même écrire pour le liquide que le coefficient de diffusion (ou plus précisément, d'autodiffusion) du liquide s'exprime par l'égalité

$$D=\frac{1}{6}\,\bar{\delta}\cdot\frac{\bar{\delta}}{\bar{t}}=\frac{1}{6}\,\frac{\overline{\delta^2}}{\bar{t}}. \qquad (97.1)$$

Le facteur 1/6 (et non pas 1/3) apparaît ici parce que les mouvements des molécules se présentent sous forme de divagations aléatoires dans six directions également possibles (trois axes de coordonnées et deux directions sur chacun de ces axes), de sorte que dans l'une des directions choisies se meuvent 1/6 de toutes les molécules. Pour des raisons déjà exposées lors de l'étude des mouvements browniens (voir p. 47), dans la formule figure la valeur moyenne du carré de $\overline{\delta^2}$ et non pas le carré de la valeur moyenne $(\bar{\delta})^2$.

Le coefficient de diffusion D dépend fortement de la température tout d'abord parce que avec l'élévation de la température la durée de vie « sédentaire » t de la molécule diminue et, partant, conduit à une brusque augmentation de D avec la température. La durée de séjour de la molécule au lieu considéré du liquide est fonction de la probabilité pour la molécule d'acquérir l'énergie w suffisante à l'accomplissement du bond. Or cette probabilité, comme toujours dans les cas pareils, est régie par la loi de Boltzmann :

$$\frac{n}{n_0}=e^{-w/kT},$$

où n est le nombre de molécules dans l'unité de volume dont l'énergie est w, tandis que n_0 est le nombre de molécules dans le même volume dont l'énergie est de l'ordre de l'énergie thermique moyenne, c'est-à-dire kT. Plus la probabilité de la molécule de recevoir l'énergie w est grande, moins grand sera le temps de vie « sédentaire » $\bar{t}$. Aussi pour le temps moyen $\bar{t}$ peut-on écrire l'expression :

$$\bar{t}=Ae^{w/kT}.$$

Le facteur A a une signification physique claire. C'est qu'avant d'effectuer le bond la molécule oscille avec une certaine fréquence ν. Chaque oscillation peut être assimilée à une « tentative » de la molécule d'accomplir le bond. La probabilité de l'accomplir est d'autant plus grande et le temps de vie sédentaire est d'autant plus faible que la fréquence des oscillations ν est plus grande. Le facteur

A est lié à cette fréquence: $A = 1/\nu$. Donc, le facteur A représente la période des oscillations de la molécule.

Si l'on porte l'expression de $\bar{t}$ qu'on vient d'écrire dans la formule du coefficient de diffusion, on obtient:

$$D = Be^{-w/kT}, \tag{97.2}$$

où $B = \frac{1}{6}\overline{\delta^2}\nu$, tandis que w est l'énergie nécessaire à l'accomplissement du bond par la molécule et qu'on appelle *énergie d'activation* de la molécule.

La valeur numérique du coefficient de diffusion des liquides est beaucoup inférieure à celle des gaz. Ainsi, par exemple, le coefficient de diffusion du NaCl dans l'eau à la température ambiante est $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ m²/s, tandis que la diffusion de l'argon dans l'hélium est de $7 \cdot 10^{-5}$ m²/s.

Le *frottement interne* (*viscosité*) des liquides, comme des gaz, se manifeste au cours du mouvement du liquide dû au transfert de l'impulsion dans la direction perpendiculaire à celle du mouvement. Le transfert de l'impulsion d'une couche à l'autre s'effectue au cours des bonds de molécules mentionnés plus haut. La loi générale du frottement interne est la loi de Newton décrite à la p. 185. Quant au coefficient de viscosité η, il peut être obtenu sur la base des mêmes considérations sur les mouvements des molécules, déjà exposées ci-dessus. Il est évident que le liquide sera d'autant plus fluide (de moindre viscosité), que le temps de vie « sédentaire » des molécules sera plus petit et, par suite, que les bonds sont plus fréquents. Ces considérations conduisent à l'expression du coefficient de viscosité appelée *équation de Frenkel — Andrade*:

$$\eta = Ce^{w/kT}. \tag{97.3}$$

Le facteur C entrant dans cette équation dépend de la distance franchie au cours du bond $\bar{\delta}$, de la fréquence des oscillations ν et de la température. Cependant la variation de la viscosité en fonction de la température est régie par le facteur $e^{w/kT}$. Comme il s'ensuit de cette formule, la viscosité diminue rapidement avec l'élévation de la température. Ainsi la viscosité de l'eau pour la variation de température de 0 °C à 100 °C diminue de $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ à $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ kg/m·s.

Les valeurs numériques du coefficient de viscosité de différents liquides à la température ambiante sont données au tableau 16.

La *conductibilité calorifique* des liquides, comme des gaz, se manifeste en présence d'un gradient de température. Toutefois, si dans les gaz le transfert de chaleur s'effectue au cours des collisions des particules animées de mouvement de translation, dans les liquides l'énergie est transférée au cours des chocs des particules animées de mouvements oscillatoires. Les particules possédant une énergie supérieure effectuent des oscillations de plus grande amplitude et,

Tableau 16

Coefficient de viscosité de quelques liquides

Substance	$\eta \cdot 10^3$, kg/m·s	Substance	$\eta \cdot 10^3$, kg/m·s
Eau	1	Acide sulfurique	22
Alcool éthylique	1,19	Glycérine	830
Huile de ricin	986	Essence	0,65
Ether	0,23		

en percutant d'autres particules, intensifient leurs oscillations en leur transmettant de l'énergie. Ce mécanisme de transfert d'énergie, comme celui ayant lieu dans les gaz, n'assure pas le transfert rapide de l'énergie. De ce fait la conductibilité calorifique des liquides est très faible, bien qu'elle soit de plusieurs fois supérieure à celle des gaz.

Ainsi, la conductibilité calorifique de l'alcool éthylique est 1,76 W/m·K, tandis que pour l'air (1 atm) elle est de 0,23 (dans les mêmes unités). Font exception les métaux liquides dont les coefficients de conductibilité calorifique sont proches des valeurs des métaux solides. Cela tient au fait que dans les métaux liquides la chaleur se transmet non pas seulement avec le transfert d'oscillations d'une particule à l'autre, mais également par des particules électriques mobiles portant des charges, autrement dit par les électrons contenus dans les métaux, mais absents dans les autres liquides.

Détermination expérimentale du coefficient de viscosité des liquides. Les appareils servant à mesurer le coefficient de viscosité sont appelés des *viscosimètres*. Il existe un grand nombre de viscosimètres de construction différente. Dans la plupart des cas, la mesure réalisée à l'aide du viscosimètre se base sur l'observation de l'écoulement du liquide à travers un tube capillaire, dont la vitesse est fonction de la viscosité suivant la loi bien connue de Poiseuille:

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta p}{l}, \qquad (97.4)$$

où V est le volume du liquide s'écoulant en l'unité de temps à travers un tube capillaire de rayon r sous l'effet de la différence de pression Δp, la longueur du tube capillaire étant l.

Dans certains viscosimètres on détermine η en mesurant la vitesse de chute d'une bille dans le liquide étudié. La vitesse de chute v est liée au coefficient de viscosité η par la formule:

$$v = \frac{2}{9}\frac{\rho_1 - \rho_2}{\eta} g a^2. \qquad (97.5)$$

a est ici le rayon de la bille, ρ_1 sa densité, ρ_2 la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur. La formule (97.5) se déduit facilement de la formule de Stokes (voir p. 46).

Enfin, dans nombre de viscosimètres on utilise en qualité de phénomène lié à la viscosité l'amortissement des oscillations d'un disque ou d'un cylindre au sein du liquide étudié.

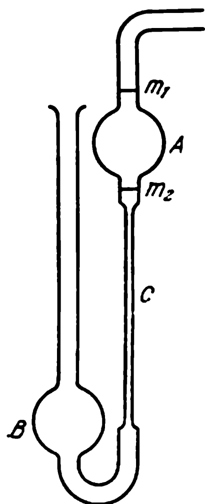


Fig. 106.

Dans tous les cas de mesure de la viscosité il faut veiller à ce que la vitesse de mouvement du liquide lui-même ou des corps qui s'y déplacent soit faible, afin d'éviter l'apparition de tourbillons au sein du liquide. C'est pourquoi on utilise des tubes capillaires.

La figure 106 représente le schéma d'un viscosimètre à tube capillaire d'un emploi courant. Il est constitué d'un tube en U dans l'une des branches duquel est soudé un tube capillaire C aboutissant dans sa partie supérieure à un réservoir A. L'autre branche est un tube ordinaire (non capillaire) possédant également un élargissement en sa partie inférieure. Avant l'expérience, le liquide est versé dans le réservoir B, puis il est aspiré dans le réservoir A. On laisse ensuite le liquide s'écouler sous l'action de son poids et on mesure le temps mis à l'abaissement du niveau de la marque m_1 à la marque m_2 (voir fig. 106). Connaissant la densité du liquide et les dimensions du viscosimètre, on peut déterminer la viscosité.

Il est particulièrement facile de procéder à des mesures relatives de la viscosité, quand il s'agit de comparer un liquide donné avec un liquide dont on connaît la viscosité. Dans ce cas il ne faut mesurer que le temps d'écoulement de l'un et de l'autre liquide.

§ 98. Phénomènes à la frontière du liquide

Coefficient de tension superficielle. La surface du liquide en contact avec un autre milieu, par exemple avec sa propre vapeur, un autre liquide ou un corps solide (en particulier, avec les parois du récipient qui le contient), se trouve dans des conditions particulières, comparée au reste de la masse du liquide.

Ces conditions particulières sont dues au fait que les molécules de la membrane de surface, à la différence des molécules profondes, ne sont pas entourées de tous côtés de molécules du même liquide. Une partie des molécules voisines aux molécules de surface constituent des particules d'un second milieu avec lequel le liquide entre en contact. Ce milieu peut différer du liquide aussi bien par sa nature que par la densité des particules. Ayant des voisins différents, les molécules de la membrane de surface interagissent avec ces dernières de manière différente. Aussi les forces agissant sur chacune des

molécules de cette membrane ne sont-elles pas équilibrées : il existe une résultante dirigée soit vers le volume du liquide, soit vers le volume du milieu en contact. Il s'ensuit que le déplacement de la molécule de la membrane de surface vers le liquide concerné ou vers le milieu avec lequel il est en contact s'accompagne d'un travail (au sein du liquide les molécules sont entourées de tous côtés par des molécules voisines et se trouvent donc en équilibre et leur déplacement n'exige pas de dépense de travail). La grandeur et le signe de ce travail dépend du rapport entre les forces mises en jeu entre les molécules de la membrane de surface interagissant avec ses propres molécules et les molécules du second milieu.

Au cas où le liquide est en contact avec sa propre vapeur (saturée), c'est-à-dire quand on a affaire à la *même* substance, la force sollicitant les molécules de la membrane de surface est dirigée vers l'*intérieur* du liquide. C'est la conséquence du fait que la densité des molécules de liquide est beaucoup supérieure à celle de sa vapeur saturée qui se trouve au-dessus (au-delà de la température critique) et, par suite, la force d'attraction sollicitant la molécule de la membrane de surface du côté des molécules du liquide est plus grande que celle qui la sollicite du côté des molécules de la vapeur.

Il s'ensuit qu'en se déplaçant de la membrane de surface vers l'intérieur du liquide les molécules effectuent un travail *positif*. Au contraire, le passage des molécules situées au sein du liquide vers la surface s'accompagne d'un travail *négatif*, c'est-à-dire d'une dépense de travail extérieur.

Supposons que pour une raison ou une autre la surface du liquide s'accroît (s'étend). Cela signifie qu'un certain nombre de molécules se transporte de la masse du liquide vers la couche limite. Pour cela, comme on vient de le voir, il faut dépenser un travail extérieur. En d'autres termes, l'accroissement de la surface du liquide s'accompagne d'un travail négatif. Par contre, la contraction de la surface engendre un travail *positif*.

Si à température constante on fait varier de façon réversible la surface du liquide d'une quantité infiniment petite dS, il est nécessaire pour cela de dépenser un travail

$$dA = -\sigma \, dS. \tag{98.1}$$

Le signe moins indique que l'accroissement de la surface ($dS > 0$) se traduit par un travail négatif.

Le coefficient σ est la grandeur principale caractérisant les propriétés de la surface du liquide et porte le nom de *coefficient de tension superficielle* ($\sigma > 0$). Il s'ensuit donc que le *coefficient de tension superficielle se mesure par le travail qu'il est nécessaire de fournir pour accroître la superficie de la surface du liquide d'une unité à température constante.*

Il est évident que dans le système SI σ a la dimension J/m², tandis que dans le système CGS il se mesure en erg/cm².

Il s'ensuit de ce qui a été dit que les molécules de la membrane de surface possèdent une *énergie potentielle* excédentaire, comparée à celle des molécules situées au sein du volume du liquide. Désignons-la par U_S. Cette énergie se mesure par le travail que peuvent développer les molécules de la surface en se déplaçant vers l'intérieur du liquide sous l'action des forces d'attraction émanant des molécules du sein du liquide.

Comme l'énergie U_S est due à l'existence de la *surface* du liquide, elle doit être proportionnelle à la superficie S de la surface du liquide

$$U_S = \sigma S. \qquad (98.2)$$

La variation de l'aire de la surface dS se traduira alors par une modification de l'énergie potentielle

$$dU_S = \sigma\, dS,$$

s'accompagnant d'un travail

$$dA = -dU_S = -\sigma\, dS$$

en accord complet avec (98.1).

Comme il a été indiqué, si la variation de la surface S se réalise à température constante, c'est-à-dire de façon isotherme (et réversible), alors, comme on le sait (voir § 88), le travail nécessaire à cet effet est égal à la variation de l'énergie libre F de la surface:

$$dA = -dF.$$

(Si la modification de la surface du liquide s'effectue de façon adiabatique, sa température variera. Par exemple, l'accroissement de la surface se traduira par son refroidissement.) L'énergie potentielle excédentaire, dont on a parlé plus haut, est donc l'*énergie libre* de la surface et, par suite,

$$\sigma = F/S, \qquad (98.3)$$

autrement dit, le coefficient de tension superficielle du liquide peut être défini comme l'énergie libre de l'unité d'aire de cette surface.

Maintenant il est clair quelles sont les conditions particulières, mentionnées plus haut, dans lesquelles se trouve la surface du liquide. Elles consistent dans ce que la surface du liquide possède une énergie potentielle excédentaire (libre) par rapport au reste de la masse liquide.

Voyons à quoi cela conduit.

On sait que tout système en équilibre se trouve dans celui des états possibles dans lequel son énergie possède une valeur minimale. Appliqué au cas considéré, cela veut dire que le liquide en équilibre doit posséder une *surface aussi minimale que possible*. De son côté,

cela signifie qu'il doit exister des forces *s'opposant à l'accroissement de la surface* du liquide, autrement dit, tendant à restreindre cette surface.

Il est bien évident que ces forces doivent être dirigées le long de cette surface, suivant la *tangente* à cette dernière. Le liquide se comporte comme si suivant la tangente à sa surface agissaient des forces qui rétrécissent (resserrent) cette surface. Ces forces sont dénommées *forces de tension superficielle.*

Il faut toutefois se rappeler que la raison première de l'apparition de ces forces de tension superficielle sont les forces subies par les molécules de la membrane de surface, qui sont dirigées vers l'intérieur du liquide et, dans certains cas, vers l'intérieur du milieu avec lequel il est en contact,[1] autrement dit perpendiculairement à la surface.

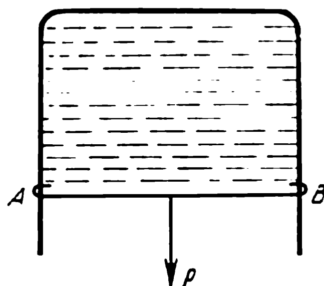


Fig. 107.

Pour disjoindre ou séparer la surface, il faut appliquer des forces extérieures parallèles à la surface et perpendiculaires à la ligne de séparation désirée.

Cela se voit de façon particulièrement claire dans des expériences avec de minces lames de liquide. Certains liquides, comme par exemple l'eau savoneuse, la solution aqueuse de saponine, etc. se caractérisent par la propriété de former des lames minces. Si, par exemple, on plonge un cadre en fil de fer, dont l'un des côtés est mobile (fig. 107), dans une solution savoneuse, il se couvrira en entier d'une lame liquide. Les forces de tension superficielle obligeant la lame de se rétrécir, le fil mobile AB du cadre se déplace vers le haut, entraîné par la lame du liquide. Pour maintenir ce fil en équilibre, il faut lui appliquer une force P sous forme d'une charge (y compris le poids du fil mobile).

Ainsi donc la force de tension superficielle se manifestant dans la lame est perpendiculaire à la ligne AB qui, dans le cas considéré, est la ligne de séparation. Des forces identiques agissent évidemment sur les autres côtés du cadre. Mais elles y sont équilibrées par les forces d'attraction du liquide vers la substance du cadre rigide.

L'expérience décrite peut être utilisée pour la détermination de la valeur numérique du coefficient de tension superficielle du liquide constituant la lame. En effet, la force superficielle f, tout en considérant que la lame a deux surfaces (la lame constituant en réalité une couche mince du liquide), est égale en état d'équilibre au poids de la charge P:

$$2f = P \quad \text{et} \quad f = P/2.$$

Si sous l'effet de cette force le fil mobile entraîné par la lame s'est déplacé à la distance dh de la position AB, le travail accompli par la force est alors:

$$dA = f\,dh.$$

Ce travail est égal à la diminution de l'énergie libre de la lame qui, comme on le sait [voir (98.3)], est: $dF = \sigma\,dS$. Dans le cas considéré $dS = l\,dh$, où l est la longueur du cadre. D'où

$$dA = \sigma l\,dh = f\,dh = \frac{P}{2}\,dh$$

et

$$\sigma = P/2l. \qquad (98.4)$$

Il s'ensuit de (98.4) que le coefficient de tension superficielle peut être défini comme une grandeur égale à la *force appliquée suivant la tangente à la surface du liquide et rapportée à l'unité de longueur de la ligne de séparation.*

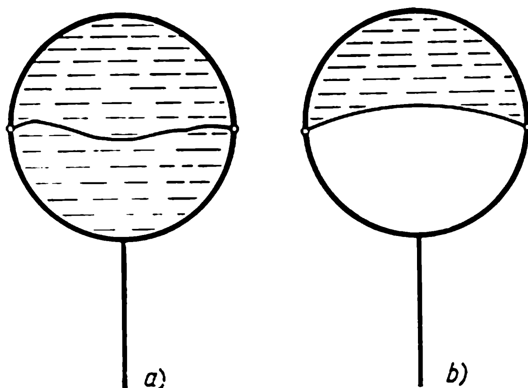


Fig. 108.

Le coefficient de tension superficielle ainsi défini est exprimé dans le système SI en N/m et dans le système CGS en dyn/cm.

Les expériences élémentaires suivantes apportent un complément de clarté à la compréhension de l'essence des forces de tension superficielle.

Un anneau en fil de fer avec un fil de coton attaché librement (sans être tendu) en deux de ses points (fig. 108) est plongé dans une solution savoneuse. L'anneau se recouvre alors d'une mince lame de liquide, le fil prenant la position d'équilibre en adoptant une forme quelconque. Si maintenant on détruit la lame d'un côté du fil de coton en approchant de la lame une aiguille chauffée, le fil se tendra alors en adoptant la forme d'un arc de cercle. La tension

du fil s'est réalisée sous l'action de la force de tension superficielle s'exerçant du côté de la lame qui se rétrécit, et appliquée au fil qui, dans le cas considéré, joue le rôle de ligne de séparation. Cette force est évidemment perpendiculaire en tous les points au fil. Cette force s'exerçait également sur le fil avant la destruction de la lame, mais cette dernière était sollicitée des deux côtés par des forces égales. Or après la destruction d'une partie de la lame, la seconde partie a acquis la possibilité de diminuer sa superficie et, comme le montre la forme du fil tendu, cette superficie est devenue minimale.

Cette expérience peut être répétée sous une forme un peu modifiée (fig. 109). Sur la lame savoneuse recouvrant un anneau identique est placée une boucle fermée en fil de coton qui y prend une forme

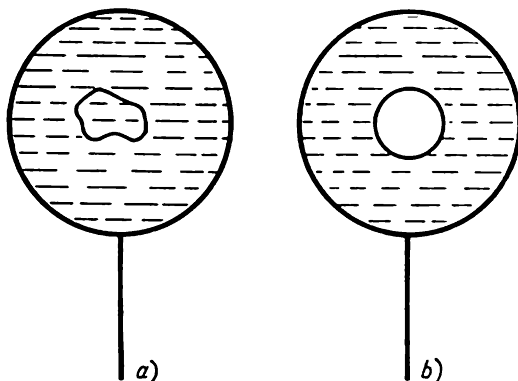


Fig. 109.

quelconque. Détruisons maintenant la lame à l'intérieur de la boucle. La lame restante se rétrécit alors et tend le fil en un cercle, montrant de nouveau de façon nette que les forces de tension superficielle sont perpendiculaires à la ligne de séparation.

Les expériences décrites montrent que les forces de tension superficielle apparaissent du fait de la tendance du liquide à diminuer sa surface et, partant, son énergie superficielle.

Ces expériences sont montées avec des liquides qui, du fait de la structure spécifique de leurs molécules, sont susceptibles de former des lames minces. Remarquons que cette propriété de former des lames minces dépend non pas de la grandeur du coefficient de tension superficielle mais de la forme des molécules. Par exemple, une solution aqueuse de savon a un coefficient de tension superficielle à peu près trois fois inférieur à celui de l'eau pure qui, toutefois, ne donne pas de lame stables.

La manifestation de la tension superficielle s'observe non seulement dans les expériences avec des lames minces. Son action se manifeste dans toute une série d'autres phénomènes dont quelques-uns seront étudiés plus loin.

Expérience de Plateau. La tendance à diminuer la superficie de la surface n'est évidemment pas seulement propre aux lames minces, mais à tous les volumes liquides en général. Si l'énergie superficielle avait été la seule énergie régissant le comportement du liquide, toute masse liquide aurait dû prendre toujours la forme dont la surface est minimale. Cette forme est évidemment celle d'une sphère, car c'est précisément la sphère qui possède une surface minimale pour un volume donné.

Mais outre les forces d'interaction internes entre les particules qui engendrent justement les forces de tension superficielle, le liquide est généralement soumis encore à des forces extérieures. C'est d'abord la force de pesanteur et ensuite, les forces d'interaction des particules du liquide avec les particules des parois rigides du récipient qui le contient. Aussi la forme réelle que prend le liquide se détermine-t-elle par le rapport de ces trois forces.

Examinons d'abord l'action de la pesanteur. C'est une force volumétrique qui s'exerce sur tout le volume du liquide. Vu qu'avec la variation de la masse du liquide son volume varie plus vite que sa surface, pour une masse suffisamment grande, le rôle des forces superficielles devient très petit devant celui des forces volumétriques; dans ce cas le rôle de l'énergie superficielle se réduit presque à rien et la forme du liquide est essentiellement régie par l'énergie potentielle de la force de pesanteur. Sous l'action de la pesanteur, le liquide tend à s'étaler et prend la forme d'une mince couche, ce qui correspond à une énergie potentielle minimale dans un champ de pesanteur.

Mais si, par un procédé quelconque, on exclut ou on diminue l'action de la force de pesanteur, l'action des forces de tension superficielle devient prédominante, même si ces dernières sont faibles. Dans l'expérience bien connue de Plateau l'action de la pesanteur est exclue en plaçant le liquide dans un autre liquide qui ne se mélange pas avec le premier et possède la même densité. Dans ce cas le poids du liquide est équilibré par la poussée d'Archimède, les forces superficielles devenant les seules forces déterminant la forme géométrique prise par le liquide. En ces cas le liquide prend la forme d'une sphère.

L'expérience de Plateau est réalisée de la façon suivante: dans un vase contenant une solution aqueuse de sel de cuisine on verse une certaine quantité d'aniline qui ne se dissout pas dans la solution de NaCl (fig. 110). La concentration de la solution est choisie de manière à rendre sa densité égale à celle de l'aniline. Ce dernier s'accumule alors en une sphère qui flotte dans la solution.

Les cosmonautes soviétiques ont pu observer de façon fort impressionnante la forme sphérique que prenait le liquide extrait de son enceinte dans des conditions d'apesanteur.

Gouttes de liquide. Le liquide prend une forme sphérique non seulement quand on neutralise artificiellement l'action des forces de pesanteur (comme cela est réalisé dans l'expérience de Plateau). Un volume très petit de liquide prend de lui-même la forme s'approchant de celle d'une sphère, car une faible masse du liquide rend également faible l'action sur elle de la force de pesanteur. L'énergie superficielle dépasse dans ce cas également l'énergie potentielle de la pesanteur et détermine, par conséquent, la forme du liquide.

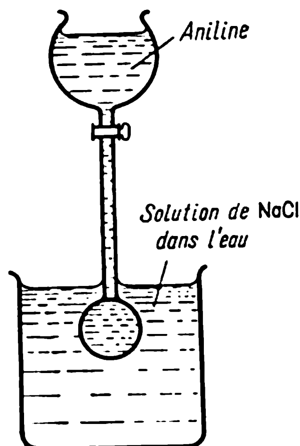


Fig. 110.

C'est la raison de la forme sphérique de petites gouttes de liquide. On connaît bien la forme sphérique des gouttes de mercure possédant, comme beaucoup de métaux liquéfiés, un coefficient de tension superficielle relativement grand, près de 500 dyn/cm, C'est également la raison de la forme sphérique presque rigoureuse des gouttes liquides s'échappant d'un tube fin.

A la sortie du tube la dimension de la goutte croît progressivement, mais elle ne s'en détache qu'une fois atteinte la dimension déterminée. C'est la conséquence du fait que tant que la goutte est insuffisamment grande, les forces de tension superficielle suffisent à contrecarrer l'action de la pesanteur et de s'opposer au détachement. Le détachement ne se réalise que lorsque le poids de la goutte devient égal à la force de tension superficielle qui la retient. On peut donc, en observant le détachement des gouttes, déterminer la valeur numérique du coefficient de la tension superficielle.

On a représenté sur la figure 111 le mécanisme de formation de la goutte. Avant la rupture, un étranglement se forme dont le rayon est quelque peu inférieur à celui du tube. Suivant le pourtour de cet étranglement agit une force de tension superficielle (fig. 112) qui au moment de la rupture doit égaler la force de pesanteur.

Si le rayon de l'étranglement est r et le coefficient de tension superficielle σ, la force de tension superficielle est alors égale à $2\pi r\sigma$. Donc la rupture de la goutte se réalise à la condition que

$$2\pi r\sigma = P. \qquad (98.5)$$

En mesurant le poids P de la goutte détachée et le rayon de l'étranglement au moment de la rupture, on peut calculer le coeffi-

cient de tension superficielle du liquide. Pour obtenir la précision requise de détermination du rayon de l'étranglement de la goutte qui se détache, on projette sur un écran la goutte agrandie de façon déterminée et l'on procède à des mesures du diamètre sur cette image. Le poids P de la goutte est évalué sur une balance d'analyse. Généralement, pour augmenter la précision des mesures, on prend un nombre déterminé de gouttes et on mesure leur poids global.

La méthode décrite de détermination expérimentale du coefficient de tension superficielle fournit des résultats satisfaisants,

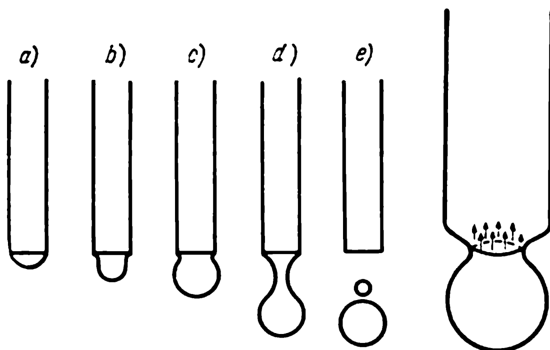


Fig. 111. Fig. 112.

nonobstant le fait qu'en réalité le détachement de la goutte ne se conforme pas tout à fait à la description faite plus haut. En réalité la goutte ne se détache pas suivant la circonférence de l'étranglement. Au moment où la dimension de la goutte atteint la dimension déterminée par l'égalité (98.5), l'étranglement commence à se rétrécir rapidement, comme c'est montré à la figure 111 *d*, et cette goutte est suivie d'une autre goutte, plus petite, comme on le voit sur la figure 111, *e*.

Influence du deuxième milieu. On a mentionné plus haut que l'énergie superficielle dépend non seulement des propriétés du liquide concerné, mais également des propriétés du milieu qui est en contact avec le liquide. Aussi, en introduisant la notion de coefficient de tension superficielle, a-t-on admis que le liquide était en contact avec sa propre vapeur. D'ailleurs l'énergie superficielle ne varie pas pratiquement quand le liquide est en contact avec un gaz sous faible pression. C'est la conséquence du fait que l'interaction des molécules de liquide avec les molécules de gaz, vu la faible densité de ce dernier, est beaucoup plus faible à l'interaction des molécules du liquide lui-même.

Mais la situation est tout à fait autre quand le liquide est en contact avec un autre liquide, un corps solide ou un gaz sous forte

pression (plusieurs centaines d'atmosphères). Dans ce cas les densités des substances sont des grandeurs comparables et on ne peut pas négliger l'interaction des particules de liquide avec les particules du milieu en contact avec lui.

A cause de cette interaction les valeurs des coefficients de tension superficielle du liquide en contact avec sa vapeur et avec une autre substance, plus dense, diffèrent fortement entre elles. Aussi, en déterminant le coefficient de tension superficielle, faut-il tenir compte des propriétés de la substance des deux côtés de la surface de contact.

On a donné au tableau 17 les chiffres des coefficients de tension

Tableau 17

Coefficient de tension superficielle pour quelques liquides à la température ambiante

Substance	$\sigma \cdot 10^3$, N/m	Substance	$\sigma \cdot 10^3$, N/m
Eau—benzène	33,6	Mercure—alcool	399
Eau—éther	12,2	Eau	73
Mercure—eau	427	Mercure	490

superficielle illustrant ce fait. Ce tableau montre que le coefficient de tension superficielle à la frontière de deux liquides est toujours plus petit que celui d'un liquide à surface libre. C'est tout à fait naturel, car les forces d'interaction des molécules de la couche superficielle avec les molécules du milieu en contact et avec « ses propres » molécules sont dirigées dans des sens opposés.

§ 99. Conditions d'équilibre à la frontière de deux milieux. Angle de raccordement

Étudions plus en détail les conditions créées à la frontière de contact de deux liquides non miscibles.

Soit, comme c'est montré sur la figure 113, une goutte de liquide *2* placée à la surface d'un autre liquide *1* (par exemple, de l'huile sur de l'eau). Le poids de la goutte l'oblige à s'enfoncer quelque peu dans le liquide *1* en formant une lentille.

Notons cependant que toute goutte est loin de pouvoir former à la surface d'un autre liquide un enfoncement en forme de lentille. Ainsi, par exemple, l'essence et le pétrole forment à la surface de l'eau non pas une lentille mais un mince film avec des irisations (ces dernières sont dues au phénomène d'interférence produit par la réflexion de la lumière solaire).

Voyons dans quelles conditions on voit se former une lentille et dans quelles conditions c'est un film mince qui se forme.

Sur la figure 113 on voit que dans le cas considéré sont en contact les milieux suivants: le liquide *1* est en contact avec le liquide *2*; les liquides *1* et *2* sont en contact avec le milieu *3*. Le milieu *3* est constitué par un mélange des vapeurs des liquides *1* et *2* avec de l'air, au cas où l'expérience s'effectue à l'air libre. D'ailleurs, comme on l'a déjà noté, la présence du milieu gazeux n'exerce aucune influence sérieuse.

La frontière de contact de trois milieux est le cercle limitant la lentille. L'élément de longueur dl de ce cercle est sollicité par trois forces de tension superficielle:

$F_{12} = \sigma_{12}\, dl$ qui est la force agissant à la frontière des liquides *1* et *2*;

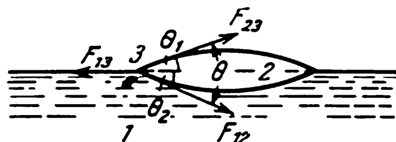


Fig. 113.

$F_{13} = \sigma_{13}\, dl$ qui est la force agissant à la frontière « liquide *1*-gaz ».

$F_{23} = \sigma_{23}\, dl$ qui est la force agissant à la frontière « liquide *2*-gaz ».

Chacune d'elles est dirigée suivant la tangente à la surface de contact des deux milieux; σ_{12}, σ_{13} et σ_{23} sont les coefficients respectifs de la tension superficielle (pratiquement on peut admettre que $\sigma_{13} = \sigma_1$ et $\sigma_{23} = \sigma_2$, vu que le milieu gazeux exerce une influence peu sensible sur l'énergie superficielle des liquides).

Pour que le liquide *2* soit en équilibre, il faut que la somme des projections des trois forces sur les axes de coordonnées soit nulle, c'est-à-dire que (voir fig. 113)

$$F_{13} = F_{23} \cos\theta_1 + F_{12} \cos\theta_2, \quad 0 = F_{23} \sin\theta_1 - F_{12} \sin\theta_2, \qquad (99.1)$$

ou

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos\theta_1 + \sigma_{12} \cos\theta_2, \quad 0 = \sigma_{23} \sin\theta_1 - \sigma_{12} \sin\theta_2. \qquad (99.1a)$$

En élevant les deux égalités de (99.1*a*) au carré et en les additionnant, il vient

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{23}^2 + \sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2)$$

ou

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{23}^2 + \sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12} \cos(\theta_1 + \theta_2).$$

Désignant $\theta_1 + \theta_2$ par θ, il vient:

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{23}^2 + \sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12}\cos\theta. \qquad (99.2)$$

Les équations (99.1) et (99.2) définissent les angles θ_1, θ_2 et $\theta = \theta_1 + \theta_2$. Les angles θ_1 et θ_2, c'est-à-dire les angles entre les tangentes à la surface de la goutte du liquide *2* et la surface du liquide *1* avec lequel elle est en contact, sont appelés *angles de raccordement*.

Les angles de raccordement (ou de contact) sont déterminés par le rapport des trois coefficients σ_{12}, σ_{13} et σ_{23} à la frontière de contact des liquides, c'est-à-dire par le rapport des forces moléculaires d'interaction au sein de chacun des liquides et entre les liquides.

En particulier, le rapport entre les coefficients σ_{12}, σ_{13} et σ_{23} peut être tel que $\cos\theta = 1$ et, par suite, $\theta = 0$. Dans ce cas le liquide *2* s'étale en une couche mince sur la surface du liquide *1* (c'est ainsi que se conduit l'essence sur l'eau). On dit alors que le liquide *1* est *totalement mouillé* par le liquide *2* (ou inversement). Du point de vue physique, cela signifie que la force F_{13} est en grandeur supérieure à la résultante des forces $F_{12} + F_{23}$:

$$F_{13} \geqslant F_{12} + F_{23}. \qquad (99.3)$$

Sur la figure 113 on voit que la résultante est dirigée de façon à étaler la lentille. Si, par contre, $F_{13} < F_{23} + F_{12}$, le liquide se rétrécira jusqu'à ce que F_{13} devienne égale à $F_{23} + F_{12}$. C'est la condition de formation de la lentille:

$$F_{13} = F_{23} + F_{12}. \qquad (99.4)$$

Une sensation désagréable, connue de tout le monde, ressentie dans la bouche quand on avale de l'huile de ricin, et cela bien que cette huile n'ait pas de goût et soit dénuée de saveur, trouve son explication dans ce que pour cette huile et la salive c'est la relation (99.3) qui est satisfaite. Quand l'huile de ricin entre en contact avec de la salive et se répand en une couche mince dans la cavité bucale, elle y atteint la région des glandes parotides, où d'habitude les substances étrangères ne pénètrent pas. Et c'est ce qui provoque une sensation physiologique désagréable.

Frontière entre un liquide et un corps solide. Un phénomène analogue a lieu au contact d'un liquide avec un corps solide. La forme prise dans ce cas par le liquide se détermine par le rapport de trois forces s'exerçant sur le liquide: la force de pesanteur, les forces d'interaction des molécules du liquide et les forces d'interaction des particules de liquide avec les particules du corps solide avec lequel il est en contact. Le rapport des deux dernières forces mentionnées est défini par l'*angle de raccordement* θ, c'est-à-dire l'angle formé par la tangente à la surface du liquide au point de contact avec ce dernier et la surface du corps solide.

Soit le liquide *2* (voir fig. 114) en contact avec la surface plane du corps solide *1*. La grandeur de l'angle de raccordement, comme dans le cas examiné ci-dessus, se détermine à partir des conditions d'équilibre (la somme des projections des forces appliquées à tout élément de longueur de la ligne de contact de trois milieux *1*, *2* et *3* doit être nulle):

$$F_{13} = F_{23}\cos\theta + F_{12},$$

d'où

$$\cos\theta = \frac{F_{13}-F_{12}}{F_{23}} = \frac{\sigma_{13}-\sigma_{12}}{\sigma_{23}}; \tag{99.5}$$

σ_{12}, σ_{13}, σ_{23} sont les coefficients de tension superficielle respectifs que possèdent également les corps solides. Si

$$\sigma_{13}-\sigma_{12}=\sigma_{23}, \quad \text{c'est-à-dire } \theta = 0,$$

le liquide s'étale en une couche mince sur la surface du corps solide.

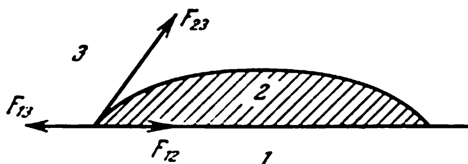


Fig. 114.

Cette situation s'observera également au cas où $\sigma_{13} - \sigma_{12} > \sigma_{23}$.

Le phénomène de l'étalement complet du liquide est dénommé *mouillage total*. Il est caractéristique, par exemple, pour l'eau sur le verre propre.

Au cas où $\theta = \pi$ (pour $\sigma_{13} + \sigma_{23} = \sigma_{12}$) le mouillage du corps solide par le liquide est inexistant. Ce phénomène s'observe, par

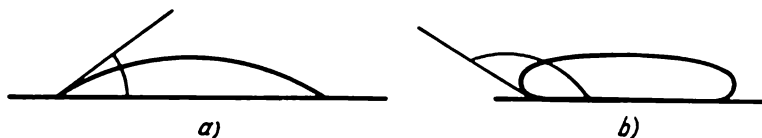


Fig. 115.

exemple, pour l'eau sur la paraffine.

Généralement on observe des cas intermédiaires de *mouillages imparfaits* ($\theta < \pi/2$), comme c'est montré sur la figure 115, *a*, et ($\theta > \pi/2$), comme c'est montré sur la figure 115, *b*.

L'interaction des particules de liquide avec les particules du corps solide exerce une influence sur la forme de la surface du liquide remplissant le récipient. Si une grande quantité de liquide est versé

dans un large récipient évasé, la forme de sa surface est déterminée par la pesanteur qui, tout naturellement, engendre une surface plane et horizontale (miroir).

Cependant près des parois du récipient la surface du liquide est tout de même courbe et il se forme un *ménisque*, concave pour des liquides mouillants (fig. 116, *a*) et convexe pour des liquides non mouillants (fig. 116, *b*). La courbure de la surface du liquide, due à la

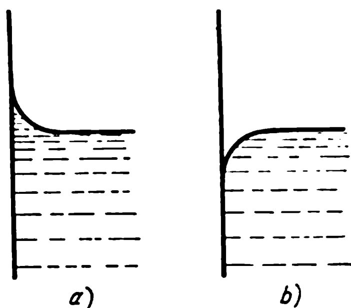


Fig. 116.

mouillabilité, permet quelquefois de retenir à la surface du liquide des corps dont la densité est supérieure à celle du liquide et qui, par conséquent, auraient dû s'y enfoncer.

Cette sorte de « flottabilité » s'explique facilement en recourant à la figure 117, *a*, où sont représentées les forces s'exerçant sur un barreau de section rectangulaire se trouvant à la surface d'un liquide

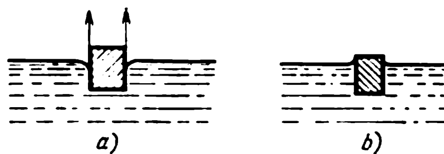


Fig. 117.

ne mouillant pas la substance du barreau. Si la longueur du barreau dans le plan perpendiculaire au dessin est l, la force superficielle au sein de la section sera alors égale à $2\sigma l$ et dirigée vers le haut. Cette force est équilibrée par le poids du barreau déduction faite de la poussée d'Archimède. Si le poids du barreau est suffisamment petit, il se maintiendra à la surface. Si, par contre, la substance du barreau est mouillée par le liquide, alors, comme c'est montré sur la figure 117, *b*, la force de tension superficielle peut l'obliger à s'enfoncer dans le liquide, même si la densité de la substance est inférieure à celle du liquide.

§ 100. Forces engendrées à la surface courbe du liquide

On a vu que dans nombre de cas la surface du liquide est courbe. On peut même dire qu'en règle générale la surface normale pour un liquide n'est pas une surface plane, parce que pour que cette dernière soit plane il faut l'intervention d'une force extérieure, de la force de pesanteur ou des forces d'interaction des particules de la substance en contact avec le liquide (étalement du liquide mouillant).

La courbure de la surface du liquide entraîne l'apparition de forces agissant sur le liquide sous cette surface. Il n'est pas difficile de s'en assurer sur la base d'arguments élémentaires suivants. Soit une goutte de liquide de forme sphérique de rayon r (fig. 118). Lorsque le rayon de la sphère augmente, sa surface s'accroît et, partant, croît en même temps son énergie superficielle. Il est évident que cela ne peut se produire qu'au prix d'une dépense de travail. Inversement, lorsque le rayon de la goutte diminue, son énergie superficielle décroît. Le travail est donc fourni par des forces agissant au sein même de la goutte. Il s'ensuit que le volume du liquide se trouvant sous la surface sphérique est toujours quelque peu comprimé, c'est-à-dire est soumis à une pression complémentaire dirigée radialement, autrement dit perpendiculairement à la surface. Ces arguments permettent également de calculer la grandeur de cette pression complémentaire liée à la courbure de la surface.

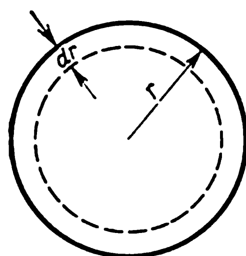


Fig. 118.

En effet, supposons que sous l'action de cette pression la sphère liquide diminue son volume de dV, comme c'est montré sur la figure 118. Le travail de compression du liquide est évidemment réalisé aux dépens de la diminution de l'énergie superficielle *). Le travail de compression dA est égal, comme on le sait, à $p\,dV$, où p est la pression, c'est-à-dire

$$dA = p\,dV. \tag{100.1}$$

Quant à la diminution de l'énergie superficielle, elle est:

$$dF = \sigma\,dS, \tag{100.2}$$

où dS est la diminution de la surface de la sphère correspondant à la diminution du rayon de dr. Des formules bien connues de la surface et du volume de la sphère $S = 4\pi r^2$ et $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ on obtient des expressions évidentes:

$$dS = 8\pi r\,dr, \quad dV = 4\pi r^2\,dr.$$

*) La compression entraîne également une diminution de l'énergie du liquide qui est fonction du volume et que compense l'accroissement de l'énergie libre de la vapeur saturée située au-dessus du liquide.

Portant ces valeurs de dS et de dV dans les équations (100.1) et (100.2) et tenant compte que $|dA| = |dF|$, il vient:

$$p \cdot 4\pi r^2\, dr = \sigma \cdot 8\pi r\, dr,$$

d'où l'on tire pour la pression exercée sur le liquide par sa surface courbe l'expression suivante:

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (100.3)$$

Si la surface n'est pas sphérique mais cylindrique, la pression complémentaire engendrée par la courbure se détermine à l'aide de la formule

$$p = \frac{\sigma}{r}. \qquad (100.4)$$

En effet, pour un cylindre de longueur l et de rayon r, on a: $V = \pi r^2 l$, $S = 2\pi r l$ et, respectivement,

$$dV = 2\pi l r\, dr, \quad dS = 2\pi l\, dr,$$

d'où

$$dA = p\, dV = 2\pi p l r\, dr, \quad dF = \sigma\, dS = 2\pi \sigma l\, dr.$$

De la condition $|dA| = |dF|$, on obtient directement l'expression (100.4).

Dans le cas général de surface de forme quelconque (non sphérique et non cylindrique) la pression due à la courbure de la surface s'exprime par l'équation connue sous le nom d'*équation de Laplace*

$$p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \qquad (100.5)$$

où r_1 et r_2 sont les rayons principaux de courbure au point donné de la surface ou, plus précisément, pour l'élément donné de la surface.

Il est facile de voir que les formules (100.3) et (100.4) sont des cas particuliers de l'équation (100.5). Pour la sphère, les deux rayons principaux de courbure coïncident et sont égaux au rayon de la sphère, c'est-à-dire $r_1 = r_2 = r$, et (100.5) devient (100.3). Pour le cylindre, l'un des rayons principaux de courbure est égal à ∞, tandis que l'autre coïncide avec le rayon du cylindre. En portant ces valeurs dans (100.5), on aboutit à (100.4).

La pression complémentaire définie par la formule de Laplace est dirigée vers le centre de courbure de la surface. C'est pourquoi dans le cas d'une surface convexe cette pression est dirigée vers l'intérieur du liquide et s'ajoute à la pression normale du liquide. Dans le cas d'une surface concave, le liquide se trouve sous une pression moindre que le même liquide sous une surface plane. Mathématiquement cela veut dire que le rayon de courbure de la surface concave, quand le centre de courbure est situé en dehors du liquide, est affecté du signe moins et de la surface convexe du signe plus.

Il faut se rappeler que la pression complémentaire engendrée par la courbure de la surface et définie par l'équation (100.5) ne peut être identifiée aux forces superficielles qui, comme on le sait, sont dirigées suivant la tangente à la surface, tandis que la pression complémentaire de Laplace est dirigée perpendiculairement à cette surface. Elle ne se manifeste que sous l'effet de l'action des forces de tension superficielle qui courbent la surface du liquide.

Une certaine analogie à cette pression peut être fournie par la pression apparaissant sous la surface d'une chambre à air en caoutchouc d'un ballon gonflé. Plus la pression, dirigée évidemment normalement à la surface de la chambre, est grande, plus l'enveloppe de la chambre s'étend. Or la pression est dirigée perpendiculairement à la surface de la chambre, tandis que les forces étendant l'enveloppe agissent suivant la tangente à cette surface (car seules de telles forces sont capables d'étendre la substance de la chambre).

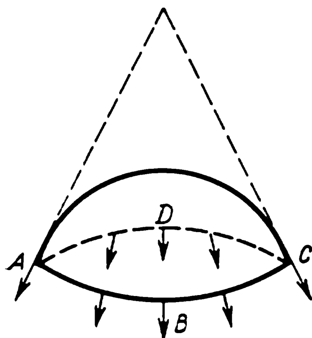


Fig. 119.

L'apparition de la pression complémentaire est particulièrement bien visible sur la figure 119, sur laquelle est représentée une partie de la surface sphérique du liquide. A tout élément de longueur du cercle *ABCD* sont appliquées des forces de tension superficielle dirigées suivant la tangente à la surface de la sphère. On voit sur le dessin que la résultante de ces forces est dirigée vers le centre de la sphère. Rapportée à l'unité de superficie de la surface, cette résultante constitue précisément la pression complémentaire subie par le liquide sous la surface courbe et dont l'expression est donnée par la formule de Laplace.

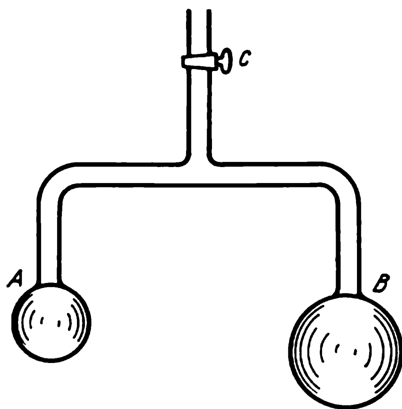


Fig. 120.

Une expérience simple permet d'observer cette pression ainsi que de suivre la dépendance qualitative de cette pression du rayon de courbure. Deux extrémités *A* et *B* d'un raccord de verre en *T* (fig. 120) sont plongées dans une solution aqueuse de savon. Une fois recouvert de film savoneux, le raccord en T est retiré de la solution et on souffle deux bulles de savon à travers la tubulure *C*. Par suite d'inévitables circonstances aléatoires, ces bulles diffèrent

toujours quelque peu l'une de l'autre par leur diamètre. Après la fermeture de l'ouverture C les bulles ne restent pas en équilibre. La bulle de plus grand rayon augmente de volume, tandis que celle de rayon plus petit se rétrécit en conséquence. Cela montre de façon manifeste que la pression engendrée par la courbure de la surface s'accroît avec la diminution du rayon de courbure.

§ 101. Phénomènes capillaires

On a vu que la surface du liquide versé dans un récipient présente une certaine courbure à la frontière du liquide et de la paroi solide du récipient, autrement dit à l'endroit où les forces d'interaction des molécules de liquide avec les molécules du corps solide jouent un rôle important. Sur le reste de la surface, cette dernière conserve une forme plane, vu que la force de pesanteur y dépasse les forces moléculaires d'interaction. Mais si la grandeur totale de la surface est faible, par exemple au cas où le liquide remplit un vase étroit, l'influence des parois s'exerce sur toute la surface du liquide et elle devient courbe sur toute son étendue (le vase peut être considéré comme étroit quand ses dimensions sont comparables au rayon de courbure de la surface du liquide en contact avec les parois du vase).

Si les dimensions du récipient dans lequel se trouve le liquide ou, dans le cas plus général, si la distance entre les surfaces limitant le liquide sont comparables au rayon de courbure de la surface du liquide, ces récipients sont alors dits *capillaires*. Les phénomènes se déroulant dans ces récipients sont dénommés *phénomènes capillaires* (ou capillarité).

Examinons quelques phénomènes des plus caractéristiques liés à la capillarité.

Les tubes capillaires se caractérisant avant tout par la courbure de la surface du liquide qui y est contenu, il est naturel que le rôle de premier plan y revient à la pression complémentaire engendrée par la courbure de la surface (pression de Laplace). L'effet immédiat de cette pression complémentaire est l'*ascension capillaire* du liquide.

La figure 121 représente un tube étroit plongé dans un liquide contenu dans un vase large. Supposons que les parois du tube sont mouillables par le liquide. Le liquide pénétrant dans le tube y forme alors un ménisque concave. Admettons que le tube est si étroit que son rayon r est comparable au rayon r_0 du ménisque.

En raison de la pression engendrée par la courbure de la surface, le liquide remplissant le tube est soumis à une pression p dirigée vers le centre de courbure du ménisque, c'est-à-dire vers le haut, et égale à $2\sigma/r_0$, où r_0 est le rayon du ménisque et σ le coefficient de tension superficielle du liquide. Sous l'effet de cette pression, le liquide monte dans le tube à une hauteur h, à laquelle la pression

hydrostatique ρgh de la colonne liquide est équilibrée par la pression p. La condition d'équilibre s'exprime donc par l'égalité

$$\frac{2\sigma}{r_0} = \rho gh,$$

où ρ est la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur. Cette égalité définit la hauteur de montée du liquide dans le tube capillaire.

Il n'est pas difficile d'établir la liaison entre la hauteur de montée h et le rayon du tube r. Rapportons-nous pour cela à la figure 122

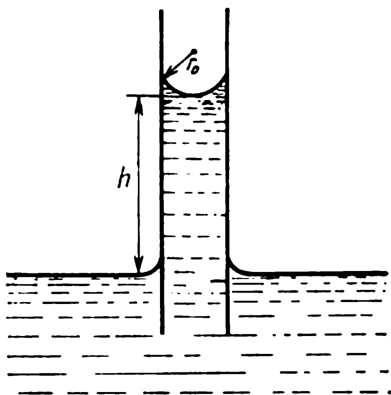


Fig. 121.

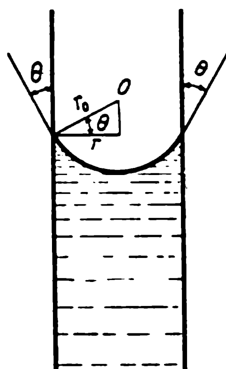


Fig. 122.

représentant le ménisque et le tube capillaire à grande échelle. Le centre de la sphère dont le ménisque fait partie est situé au point O. L'angle de raccordement du liquide en contact avec les parois du tube est θ. Il s'ensuit immédiatement du dessin que $r_0 = r/\cos\theta$. L'égalité $2\sigma/r_0 = \rho gh$ peut donc s'écrire sous la forme: $\frac{2\sigma\cos\theta}{r} = \rho gh$, d'où

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho gr}. \quad (101.1)$$

En particulier, pour un liquide qui mouille totalement les parois du tube capillaire et pour lequel $\theta = 0$ et $\cos\theta = 1$, il vient

$$h = 2\sigma/\rho gr. \quad (101.2)$$

Comme il fallait s'y attendre, la hauteur de montée du liquide dans le tube capillaire (ascension capillaire) augmente avec la diminution du rayon du tube capillaire, ainsi qu'avec l'accroissement du coefficient de tension superficielle du liquide.

Si le liquide ne mouille pas le tube capillaire, la situation se renverse, car cette fois le ménisque est convexe et le centre de courbure se situe non pas en dehors du liquide mais en son sein, la pression de Laplace étant dirigée vers le bas. Le niveau du liquide dans le tube capillaire est désormais inférieur à celui du récipient dans lequel est plongé le tube capillaire (ascension capillaire négative).

La différence des niveaux h se définit également dans ce cas par l'équation (101.1) ou (101.2).

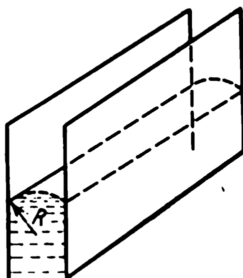


Fig. 123.

L'ascension capillaire permet d'expliquer une série de phénomènes bien connus: l'absorption du liquide par le papier filtre fabriqué de la sorte à présenter des pores fins et sinueux; l'écoulement du pétrole le long d'une mèche dont les fils constituent également de fins tubes capillaires, etc. Les forces capillaires assurent aussi la montée de l'eau du sol le long des troncs d'arbres: les fibres ligneuses jouent le rôle de tubes capillaires étroits.

L'ascension capillaire peut évidemment s'observer non seulement dans des tubes capillaires cylindriques. Le liquide peut monter également entre deux plaques séparées par un espace étroit (fig. 123). Si les plaques sont parallèles, le ménisque prend une forme cylindrique. La hauteur de l'ascension capillaire se détermine alors au moyen de la formule

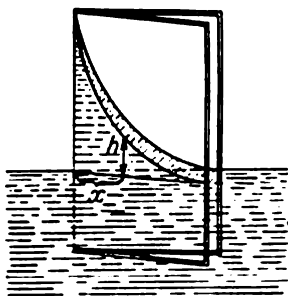


Fig. 124.

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g d}, \qquad (101.3)$$

où d est la distance séparant les plaques. La formule (101.3) s'obtient de la même façon que la formule (101.1). Il faut seulement considérer que sous la *surface cylindrique* le liquide est soumis à la pression égale à σ/R, où R est le rayon du ménisque (voir fig. 123) lié à la distance d séparant les plaques par la relation évidente:

$$R = \frac{d}{2\cos\theta}.$$

La formule (101.3) peut être illustrée par l'expérience parlante suivante (fig. 124). Deux plaques en verre soigneusement nettoyées sont disposées de façon à former un coin, puis sont immergées dans

de l'eau. L'eau qui mouille le verre propre monte vers le haut mais la hauteur d'ascension, en accord avec la formule (101.3), diminue à mesure que s'accroît la distance entre les plaques. Cette distance augmente avec l'accroissement de la distance x de l'arête du dièdre. Si φ est l'angle formé par les plaques, la distance qui les sépare est alors $d = \varphi x$. La hauteur h du liquide varie donc en fonction de x suivant la formule

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g \varphi x} = \frac{c}{x}, \qquad (101.4)$$

où $c = \dfrac{2\sigma \cos\theta}{\rho g \varphi}$ est une constante caractéristique pour le couple « corps-liquide » et l'angle donné du coin. L'équation (101.4) est l'équation d'une hyperbole. C'est précisément cette forme que prend



Fig. 125.

la ligne de séparation du liquide et des plaques.

Le fait qu'à la base même du coin le niveau du liquide ne monte pas très haut s'explique par l'impossibilité de réunir de façon parfaite les plaques. Il y a toujours entre elles un petit jeu dont la largeur détermine la hauteur du niveau à la base du coin, où $x = 0$.

Forces de cohésion entre des plaques mouillées. Si l'on applique deux plaques mouillées d'un liquide l'une sur l'autre de manière qu'elles enferment un espace rempli de liquide, ces plaques se trouveront alors serrées l'une contre l'autre (fig. 125). Il n'est pas difficile de calculer la force d'attraction entre ces plaques. Tout élément de surface libre du liquide constitue, du fait de mouillage, un cylindre concave. La pression engendrée dans ce cas par la courbure est négative. Elle sera donc au sein du liquide inférieure à la normale de la grandeur σ/r [voir (100.4)]. Les plaques subiront donc un excès de pression extérieure égal à σ/r. Cette pression excédentaire sera précisément la force qui serrera les plaques. La pression subie par les plaques est donc σ/r.

Pour se faire une idée des forces mises en jeu dans ce cas, prenons l'exemple numérique suivant. Soit 10^{-4} cm (1 μ) l'épaisseur de la couche d'eau séparant des plaques en verre de 10 cm² de surface. La pression serrant les plaques est:

$$p = \frac{\sigma}{r} = \frac{70}{0,5 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2 \approx 1,4 \text{ atm}$$

(pour un mouillage total le rayon du ménisque $r = d/2$, où d est l'épaisseur de la couche liquide). Pour une surface des plaques $S =$

$= 10\ \mathrm{cm}^2$, la force d'attraction entre les plaques est

$$f = pS \approx 137\ \mathrm{N}.$$

C'est cette force qu'il faut appliquer perpendiculairement à la surface des plaques pour les séparer l'une de l'autre.

Mais sous l'action d'une force, même très faible, appliquée parallèlement aux plaques, ces dernières glissent facilement l'une sur l'autre.

§ 102. Quelques méthodes de mesure du coefficient de tension superficielle

Outre les méthodes élémentaires de détermination du coefficient de tension superficielle des liquides, qui ont été mentionnées plus haut (mesure de la force retenant une mince lame de liquide ; méthode

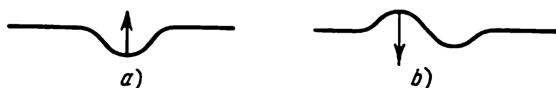


Fig. 126.

de détachement des gouttes), il existe un grand nombre d'autres méthodes, plus précises. On en décrira quelques-unes ci-dessous.

Méthode des ondes capillaires. Les ondes capillaires, c'est une autre dénomination du phénomène de formation de « rides » à la surface d'un liquide. Ces ondes apparaissent à la suite de petites perturbations et leur naissance est due aux forces de tension superficielle. Le mécanisme de formation des ondes capillaires est en gros le suivant. Sous l'effet d'actions extérieures quelconques, la surface du liquide « s'enfonce » au point donné et devient concave (fig. 126,*a*). La pression sous cette surface concave devient inférieure (de la grandeur σ/r) à celle des couches voisines, où elle demeure plane. La différence de pression ainsi engendrée oblige le liquide des couches voisines de s'écouler sous la surface concave, et le liquide remonte au niveau initial en le dépassant par inertie aux dépens de l'énergie cinétique accumulée. La surface devient donc convexe et la pression due à la courbure de la surface est maintenant dirigée vers le bas (fig. 126,*b*).

Il est évident que de telles oscillations du liquide en un endroit obligeront des points voisins à effectuer des oscillations analogues. Le phénomène est donc un mouvement ondulatoire. Les ondes capillaires se caractérisent par une faible amplitude et une faible longueur d'onde. En raison de la faible amplitude, on peut négliger l'influence

de la pesanteur qui peut se traduire par une action analogue (la pesanteur est à l'origine de grosses vagues marines).

Les ondes ne sont dites capillaires que dans le cas où elles ne sont provoquées que par des forces de tension superficielle et quand elles ne se forment qu'aux dépens d'une courbure importante à la crête et au creux de l'onde.

Le calcul montre que les paramètres des ondes capillaires sont liés au coefficient de tension superficielle par l'équation suivante:

$$n^2\lambda^3\rho = 2\pi\sigma, \qquad (102.1)$$

où n est la fréquence d'oscillations dans l'onde, λ la longueur d'onde et ρ la densité du liquide. La formule (102.1) peut être utilisée pour la détermination du coefficient de tension superficielle dont la

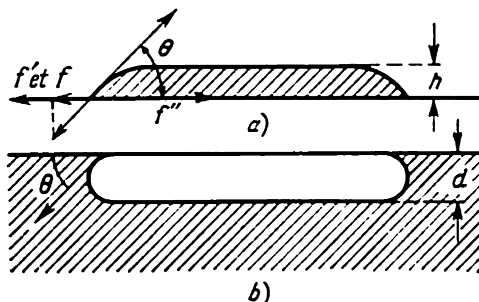


Fig. 127.

densité est connue. Pour cela il faut mesurer la fréquence d'oscillations et la longueur d'onde. Généralement on mesure la vitesse de propagation des ondes, à laquelle la fréquence d'oscillation est reliée par une relation simple.

Méthode de la goutte et de la bulle d'air. Cette méthode se fonde sur l'observation d'une grosse goutte liquide sur une surface plane et d'une bulle d'air (également de grande dimension) dans le même liquide.

Soit une grosse goutte sur une surface horizontale (fig. 127,*a*) du liquide étudié, qui est si grande que sa surface reste partout plane sauf sur les bords, et soit θ l'angle de raccordement aux extrémités de la goutte. La condition d'équilibre de la goutte est exprimée par l'égalité des valeurs absolues des forces tendant à en faire une lame mince et des forces tendant à lui donner une forme sphérique. A l'étalement de la goutte en une lame mince contribue tout d'abord la force de pesanteur et, ensuite, la force de tension superficielle à la frontière du liquide et du support rigide. Quant à la forme sphérique, c'est la force de tension superficielle de la surface du liquide qui tend à l'engendrer.

Examinons la section verticale de la goutte, perpendiculaire au plan du dessin, et isolons dans cette section un élément de surface de hauteur h (hauteur de la goutte) et de longueur 1 cm. Du fait de la pesanteur, cette aire de surface est soumise à une pression hydrostatique. Sa valeur moyenne est $\rho g \frac{h}{2}$, où ρ est la densité du liquide et g l'accélération de la chute libre. Quant à la force f qu'elle engendre, elle est égale à $\rho g \frac{h}{2} \cdot h = \frac{\rho g h^2}{2}$ (l'aire de l'élément isolé est h!). La direction de cette force est indiquée sur la figure 127,*a*.

La composante horizontale f' de la tension superficielle à la frontière du liquide et du support, rapportée à l'unité de longueur, est égale à $\sigma \cos \theta$. Elle est dirigée dans le même sens que la force f et tend également à transformer la goutte en une lame mince. A ces deux forces s'oppose la force f'' de tension superficielle à la surface du liquide, dirigée à leur encontre et égale à σ (par unité de longueur).

Ainsi donc la condition d'équilibre de la goutte peut être écrite sous la forme:

$$\sigma = \sigma \cos \theta + \frac{\rho g h^2}{2},$$

ou

$$\sigma (1 - \cos \theta) = \rho g \frac{h^2}{2}. \qquad (102.2)$$

Examinons maintenant la bulle d'air dans le même liquide (fig. 127,*b*). Si la bulle est suffisamment grande pour que son « fond » soit plan, des raisonnements identiques à ceux qu'on vient de faire montrent que la condition d'équilibre de la bulle sera l'égalité

$$\sigma (1 + \cos \theta) = \rho g \frac{d^2}{2}, \qquad (102.3)$$

où d est la hauteur de la bulle. En additionnant (102.2) et (102.3), il vient:

$$2\sigma = \frac{h^2 + d^2}{2} \rho g. \qquad (102.4)$$

Par conséquent, pour déterminer le coefficient de tension superficielle, il suffit de mesurer les hauteurs de la goutte et de la bulle.

Il est intéressant que la même expérience peut être utilisée pour la détermination de l'angle de raccordement θ. En effet, si l'on soustrait (102.2) de (102.3), il vient:

$$2\sigma \cos \theta = \frac{d^2 - h^2}{2} \rho g.$$

Mais d'après l'équation (102.4) $2\sigma = \frac{h^2 + d^2}{2} \rho g$, on obtient donc pour θ l'égalité

$$\cos \theta = \frac{d^2 - h^2}{d^2 + h^2}.$$

Il faut donc, pour déterminer θ, mesurer également d et h.

Pour déterminer d et h expérimentalement, on se sert du manomètre de forme particulière représentée sur la figure 128. Une fois bien nettoyé, le manomètre est rempli de liquide étudié, ensuite, une partie du liquide est aspirée de manière à former une bulle de dimension suffisante. On procède ensuite aux lectures du manomètre, ce qui permet de déterminer la position du « fond » de la bulle. On ajoute ensuite dans l'instrument du liquide, de manière qu'il se forme à la surface du verre recouvrant la branche large du manomètre une grosse goutte (elle est représentée sur la fig. 128 en pointillé). Une nouvelle lecture du manomètre fournit la position de la base de la goutte. Enfin, à l'aide d'un instrument spécial (sphéromètre), on détermine la hauteur h de la goutte. Connaissant l'épaisseur du verre, on peut maintenant après deux lectures du manomètre déterminer d et calculer le coefficient de tension superficielle, ainsi que l'angle de raccordement.

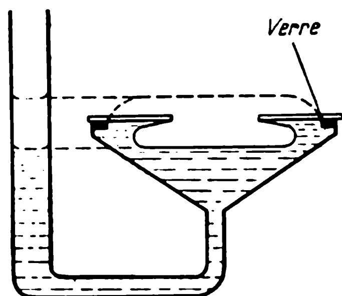


Fig. 128.

§ 103. Dépendance du coefficient de tension superficielle de la température

Des considérations d'ordre général permettent de présumer qu'avec l'élévation de la température le coefficient de tension superficielle doit diminuer. Cela s'ensuit de ce qu'à la température critique il doit s'annuler, car à cette température la différence entre le liquide et sa vapeur disparaît et, partant, doit disparaître la surface séparant les deux phases. Toutefois on ne peut établir théoriquement la relation précise de la dépendance de la tension superficielle de la température. De façon approchée la dépendance du coefficient de tension superficielle de la température s'exprime par l'égalité suivante:

$$\sigma = B(T_c - T - \tau)\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{2/3}, \qquad (103.1)$$

où B est un coefficient constant, T_c la température critique, ρ la densité du liquide, μ son poids moléculaire et τ une petite grandeur de la dimension de la température.

La formule (103.1) est à fortiori inapplicable au voisinage du point critique même, car pour $T = T_c$ on doit avoir $\sigma = 0$, ce qui contredit la formule (103.1).

Il s'ensuit de (103.1) que la dépendance de la température de la tension superficielle, c'est-à-dire sa variation pour une variation de la température de un degré, s'exprime par l'égalité

$$\frac{d\sigma}{dT}=-B\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{2/3}. \tag{103.2}$$

On voit de cette formule que la dépendance du coefficient de tension superficielle de la température est d'autant plus forte que la densité du liquide est grande et que son poids moléculaire est faible.

Nonobstant la nature approchée des équations (103.1) et (103.2), elles se confirment si bien par l'expérience qu'on les utilise pour la détermination du poids moléculaire des liquides. Le coefficient B est pratiquement le même pour tous les liquides et est égal à 2,1 (dans le système CGS).

§ 104. Evaporation et ébullition des liquides

En étudiant l'équation de Van der Waals, on a vu que le liquide peut être en équilibre avec sa vapeur. Cet équilibre avec la vapeur, laquelle dans ce cas est dite saturée, s'établit spontanément, si le liquide remplit une enceinte fermée.

Le mécanisme d'établissement de cet équilibre se réduit aux opérations suivantes.

De la surface du liquide s'échappe une partie de molécules en formant au-dessus du liquide de la vapeur. Pour se libérer du liquide, les molécules évaporées doivent surmonter les forces d'attraction émanant des molécules restantes, c'est-à-dire développer un travail contre ces forces. De plus, un travail doit être accompli pour contrecarrer la pression extérieure p de la vapeur déjà formée, égale à $p\Delta V$, où ΔV est la variation du volume occupé par la quantité donnée de molécules au cours de la transformation du liquide en vapeur (il est évident qu'avec la transformation en état de vapeur les molécules occupent un volume plus grand). Il est clair que tout ce travail ne peut être accompli qu'aux dépens de l'énergie cinétique de l'agitation thermique des molécules.

Il est également évident que ce travail ne peut être accompli par toutes les molécules mais seulement par celles qui possèdent une énergie cinétique suffisante. La transformation d'une partie des molécules en vapeur s'effectue donc aux dépens des molécules rapides, ce qui conduit au refroidissement du liquide.

Si toutefois on maintient au moyen d'une source extérieure de chaleur la température du liquide constante, le nombre de molécules quittant le liquide croîtra continûment dans le temps. Mais simultanément au passage des molécules du sein du liquide dans la

phase gazeuse, il se produit un processus inverse: par suite du mouvement désordonné des molécules, une partie de ces dernières, qui ont déjà quitté le liquide, y reviennent de nouveau.

Le passage des molécules du liquide dans la vapeur s'appelle *évaporation*. Le passage inverse des molécules de la vapeur dans le liquide porte le nom de *condensation*. Il est évident que le nombre de molécules condensées est proportionnel à la densité de ces dernières dans la vapeur. Si une enceinte est fermée, il arrive un moment où le nombre de particules quittant en l'unité de temps le liquide devient égal au nombre de particules retournant durant ce même temps dans le liquide. Il s'établit alors un équilibre, c'est-à-dire que les quantités de liquide et de vapeur demeurent constantes.

La densité constante de la vapeur qui s'établit ainsi correspond à une pression bien déterminée. Cette pression, comme on le sait déjà, s'appelle *tension de la vapeur saturée*.

Il n'est pas difficile de constater que la tension de la vapeur saturée s'accroît avec l'élévation de la température. Plus la température est élevée, plus grand est le nombre de molécules dotées d'énergie nécessaire à l'évaporation et, partant, plus grande doit être la densité de la vapeur, pour que la condensation puisse s'égaliser avec l'évaporation, c'est-à-dire pour que s'établisse un équilibre.

L'analyse de l'équation de Van der Waals nous a aussi conduit à la déduction que la tension de la vapeur saturée croît avec l'élévation de la température.

Chaleur latente d'évaporation. L'évaporation du liquide, comme il a été indiqué, doit s'accompagner de son refroidissement. La sensation d'un fort refroidissement de la peau mouillée d'un liquide volatil (c'est-à-dire se vaporisant rapidement), par exemple de l'éther, est précisément la conséquence de cet effet. D'un autre côté, on ne constate pas d'abaissement de la température avec l'évaporation, par exemple de l'eau contenue dans un verre. Dans ces cas la température du liquide est maintenue constante aux dépens de la chaleur empruntée à l'air environnant. Il faut donc, pour que l'évaporation du liquide s'effectue sans variation de sa température, qu'on lui apporte de la chaleur.

La quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir pour l'évaporation d'une certaine quantité de liquide sans variation de sa température (de façon isotherme) à la pression extérieure égale à la tension de sa vapeur saturée est une caractéristique du liquide et porte le nom de *chaleur latente d'évaporation*. Généralement cette quantité est rapportée soit à un gramme, soit à une mole de liquide. Elle est dite « latente », parce que l'apport de cette chaleur ne s'accompagne pas d'un effet aussi « explicite » que l'élévation de la température. La quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation isotherme d'une mole de liquide est appelée *chaleur latente molaire d'évaporation*.

On obtient en conséquence la *chaleur latente spécifique d'évaporation* en divisant la chaleur molaire d'évaporation par le poids moléculaire.

L'opération inverse de l'évaporation, la condensation, s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La chaleur latente de condensation est évidemment égale à la chaleur latente d'évaporation.

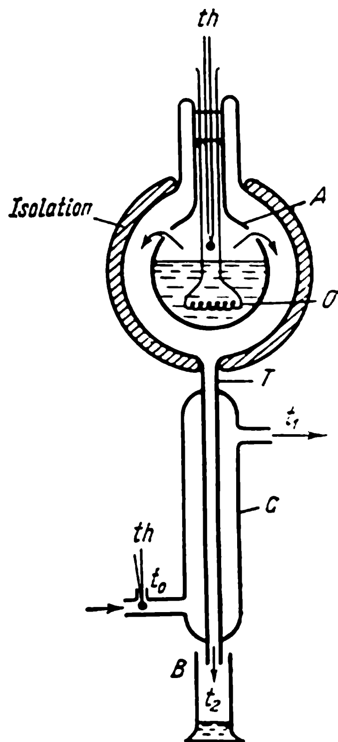


Fig. 129.

L'évaporation du liquide est une des formes de transformations de phase. Aussi appelle-t-on souvent la chaleur latente d'évaporation chaleur de transition. La chaleur latente d'évaporation est évidemment une caractéristique quantitative des forces de liaison entre les molécules de liquide. Plus ces forces sont grandes, plus la chaleur latente d'évaporation est importante.

Mesure de la chaleur latente d'évaporation. Il existe une série de méthodes de mesure de la chaleur latente d'évaporation (ou de condensation) du liquide. Pour la plupart, ces méthodes se basent sur l'utilisation de calorimètres qui permettent de mesurer la quantité de chaleur dégagée au cours de la condensation ou absorbée pendant l'évaporation. On décrira ci-dessous la méthode de calcul de la chaleur latente d'évaporation en s'appuyant sur la dépendance de la tension de vapeur saturée du liquide de la température.

La figure 129 représente une des installations utilisées pour la mesure directe de la chaleur latente d'évaporation du liquide.

Le liquide étudié est versé dans le récipient *A* et est chauffé au moyen d'un four électrique dont la résistance *O* est placée à l'intérieur du récipient.

Une fois chauffé, le liquide se met à bouillir et ses vapeurs passent dans le tube vertical *T* entouré d'une chemise de refroidissement *C*, où circule de l'eau à vitesse constante. Le sens de l'écoulement de l'eau est indiqué sur la figure par des flèches. La vapeur se condense sur les parois du tube *T* refroidis par l'eau et s'écoule vers le bas par l'ouverture de sortie *B*. L'eau courante s'échauffe à cause de la chaleur latente dégagée par la condensation. La température

t_1 de l'eau s'écoulant de l'enveloppe est donc supérieure à la température t_0 de l'eau à son entrée. L'eau est en outre chauffée aux dépens du refroidissement du liquide déjà condensé.

Pour établir le bilan thermique de toute l'opération, il faut mesurer les grandeurs suivantes : la température t_0 de l'eau pénétrant dans le tube T ; la température t_1 de l'eau qui en ressort (on peut également mesurer la différence de ces températures à l'aide de deux thermo-éléments *th* insérés de façon différentielle) ; la température d'ébullition $t_é$ et la température t_2 du liquide s'écoulant par l'ouverture B. De plus, il faut mesurer la masse m du liquide évaporé par unité de temps, en pesant le liquide s'écoulant de B au cours d'un temps déterminé, et la masse M de l'eau de refroidissement circulant par unité de temps (également par la pesée).

L'équation du bilan thermique prend évidemment la forme :

$$M(t_1 - t_0) = mL + mc(t_é - t_2), \qquad (104.1)$$

où L est la chaleur latente spécifique d'évaporation du liquide étudié, tandis que c est sa chaleur spécifique. Le premier membre de l'équation (104.1) est la quantité de chaleur absorbée par le liquide de refroidissement en l'unité de temps. Le premier terme du second membre est la quantité de chaleur latente dégagée en l'unité de temps avec la condensation du liquide. Le second terme du deuxième membre détermine la quantité de chaleur dégagée avec le refroidissement du liquide condensé de la température d'ébullition $t_é$ à la température t_2 qu'il possède à la sortie du tube T.

L'équation (104.1) permet facilement de calculer la chaleur latente d'évaporation L.

L'appareil représenté à la figure 129 permet également de déterminer L d'une manière différente. Grâce à l'isolation thermique de l'enceinte, on peut considérer que toute la chaleur Q produite par la résistance O n'est dépensée qu'à l'évaporation du liquide. Et comme tout le liquide évaporé se condense dans le tube T et s'écoule par l'ouverture B, on peut écrire :

$$Q = mL,$$

où m est la masse du liquide écoulé par l'ouverture B. Il faut donc, pour déterminer L, mesurer Q et m. La quantité de chaleur peut être calculée en mesurant l'intensité du courant traversant la résistance O, ainsi que la différence de potentiels à ses extrémités.

La chaleur latente d'évaporation est assez grande pour la plupart des liquides et, par suite, se laisse mesurer avec une facilité relative.

Dépendance de la chaleur latente d'évaporation de la température. A la température critique T_c, quand la différence entre la vapeur et le liquide s'estompe, la chaleur latente d'évaporation devient

nulle. Il s'ensuit qu'avec l'élévation de la température la chaleur d'évaporation doit diminuer. La figure 130 représente la courbe empirique de la dépendance de la chaleur latente d'évaporation

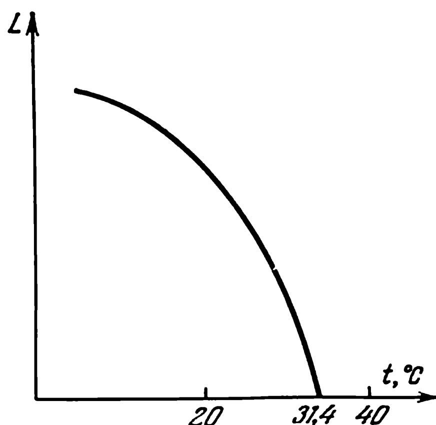


Fig. 130.

de la température. On voit sur cette courbe qu'à la température critique (31,4 °C) la chaleur latente devient nulle.

§ 105. Dépendance de la tension de vapeur saturée de la température

On sait déjà (par exemple, de l'analyse de l'équation de Van der Waals) que la tension de la vapeur saturée s'accroît de façon assez rapide avec l'élévation de la température. Déterminons maintenant la forme de cette dépendance de la température. On peut y parvenir de façon approchée en faisant appel à la loi de Boltzmann (voir § 9), d'après laquelle le nombre de molécules n (dans l'unité de volume) possédant à l'équilibre l'énergie potentielle U se détermine par l'égalité

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad (105.1)$$

où n_0 est la densité (nombre dans l'unité de volume) des molécules dotées de l'énergie nulle (par rapport à l'énergie U), T la température absolue, k la constante de Boltzmann. L'équation (105.1) peut être appliquée au cas, qui nous intéresse, d'équilibre du liquide avec sa vapeur saturée. Les molécules s'échappant du liquide avec l'évaporation effectuent un travail contre les forces d'attraction émanant des autres molécules, leur énergie variant par rapport à l'énergie initiale de la grandeur du travail accompli. L'énergie

moyenne de la molécule s'échappant du liquide diffère de l'énergie de la molécule se trouvant à l'intérieur du liquide de la grandeur L/N_0, où L est la chaleur latente molaire de l'évaporation et N_0 le nombre d'Avogadro. La grandeur L/N_0 (déduction faite du travail dépensé pour surmonter la pression extérieure) est précisément l'énergie U figurant dans la formule (105.1). Aussi la densité des molécules de la vapeur n_v se détermine-t-elle par l'égalité

$$n_v = n_l e^{-\frac{L}{N_0 kT}}, \tag{105.2}$$

où n_l est la densité des molécules de liquide dont l'énergie potentielle est admise égale à zéro. Selon la formule connue de la théorie cinétique des gaz (voir p. 35), la densité des molécules de la vapeur est liée à sa pression par l'égalité

$$n_v = p/kT.$$

Portant cette expression de n_v dans (105.2), il vient:

$$p = n_v kT = n_l kT e^{-\frac{L}{N_0 kT}}. \tag{105.3}$$

C'est cette équation qui détermine la dépendance de la température de la tension de la vapeur saturée. La tension de la vapeur saturée croît donc exponentiellement avec la température. Une étude rigoureuse de l'équation (105.3) doit tenir compte de ce que les grandeurs L et n_l qui y entrent dépendent elles-mêmes de la température.

A des fins d'utilisation pratique, il est plus commode de récrire l'équation (105.3) sous la forme suivante (en tenant compte de ce que $N_0 k = R$):

$$\mathrm{Log}\, p = -\frac{L}{RT} + \mathrm{Log}\, T + \mathrm{Log}\,(kn_l)$$

ou

$$\mathrm{Log}\, p = -\frac{L}{RT} + \mathrm{Log}\, T + C, \tag{105.4}$$

où $C = \mathrm{Log}\,(kn_l)$ est une constante caractéristique pour le liquide donné. Étant donné que le second terme du deuxième membre de (105.4) est une fonction de la température variant lentement, on peut la considérer en première approximation comme constante et l'associer à C. L'équation (105.4) prend alors la forme:

$$\mathrm{Log}\, p = -\frac{L}{RT} + C. \tag{105.5}$$

Dans la représentation graphique de cette fonction, il est plus commode de porter sur l'axe des abscisses non pas la valeur de T mais celle de $1/T$. La courbe représentative de la fonction (105.5) est alors une droite (fig. 131). La dépendance de la tension de la vapeur saturée de la température a été étudiée pour un très grand

nombre de substances, et les résultats de ces études confirment la validité de l'équation (105.5) et, par conséquent, du graphique de la figure 131.

La tangente de l'angle β de la pente de la droite sur la figure 131 est évidemment L/R. On peut donc, d'après les mesures de la dépendance entre la température et la tension de vapeur saturée de la substance donnée, en utilisant le graphique de la figure 131, déterminer la valeur de la chaleur latente d'évaporation (molaire) de cette

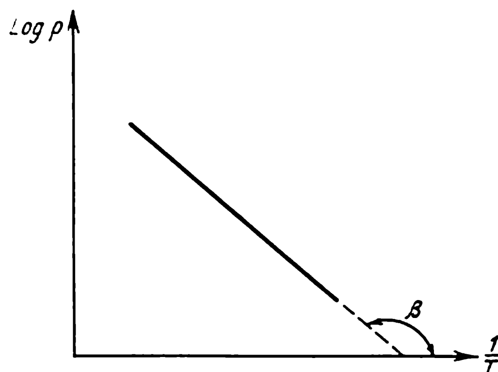


Fig. 131.

substance. C'est l'une des méthodes les plus courantes de détermination de la chaleur latente d'évaporation.

Interprétation thermodynamique de la dépendance entre la température et la tension des vapeurs saturées. L'équation (105.5) est, comme on l'a vu, une équation approchée. L'expression analogue à (105.4) peut être obtenue par une autre voie. Parcourons en pensée le cycle de Carnot dans lequel le rôle de l'agent thermique est joué par le liquide qui nous intéresse.

Supposons que l'état initial se caractérise par la température T et la pression p, et admettons que le liquide remplit tout le volume du récipient (la phase de vapeur est exclue). Le volume molaire est V_1. Cet état peut être représenté graphiquement par le point A sur le secteur horizontal de l'isotherme du gaz réel (fig. 132) qui correspond à la température T (sur la fig. 132 on a porté en abscisse le volume molaire). Du point de vue de l'expérience, cela signifie que le liquide étudié, occupant le cylindre muni d'un piston (fig. 133), se trouve en contact avec la chaudière dont la température est T. Grâce à la chaleur de la chaudière, le liquide commence à se vaporiser et fait monter le piston ; il se produit alors une détente isotherme de la vapeur (voir fig. 133, *a*). La pression dans ce cas reste inchangée, étant égale à p (car la vapeur est saturée).

Continuons l'expérience jusqu'à ce qu'il s'évapore une mole de liquide. Pour cela il faut soutirer de la chaudière une quantité de chaleur Q_0 égale à la chaleur latente molaire de l'évaporation L. Le volume de la vapeur croîtra alors jusqu'à la valeur V_2 qui est le volume occupé par une mole de vapeur à la pression p et à la

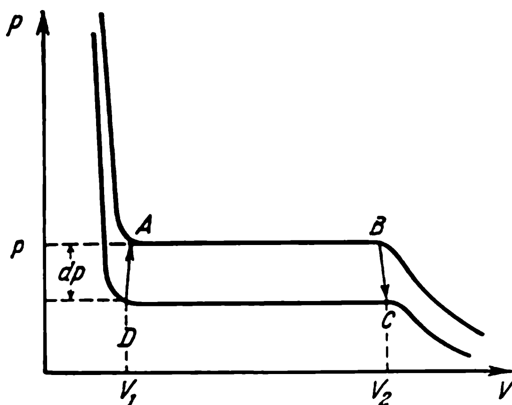


Fig. 132.

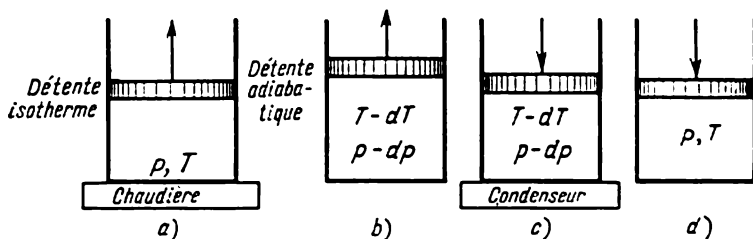


Fig. 133.

température T. Graphiquement cela correspond à l'extension jusqu'au point B de la figure 132. Séparons ensuite le système de la chaudière (fig. 133,*b*) et détendons *adiabatiquement* la vapeur de manière que sa température s'abaisse de dT et sa pression de dp. Cette partie du cycle est représentée sur la figure 132 par le secteur BC. Le point C représente l'état de la vapeur à la pression $p - dp$ et à la température $T - dT$.

Dans cet état mettons notre système en contact avec le condenseur (fig. 133, *c*) possédant la température $T - dT$ et comprimons de façon isotherme la vapeur à la pression constante $p - dp$ jusqu'à sa complète condensation, c'est-à-dire amenons la vapeur à l'état

correspondant au point D de la droite CD d'une nouvelle isotherme (voir fig. 132), en cédant en même temps une partie de la chaleur Q_1 au condenseur. Enfin, par une compression adiabatique complémentaire (fig. 133, *d*), élevons la pression et la température de la vapeur jusqu'à leurs valeurs primitives p et T en bouclant ainsi le cycle de Carnot. Le travail dA accompli durant le cycle est égal, comme on le sait, à l'aire $ABCD$ qui, approximativement, est admise égale à l'aire du parallélogramme (voir fig. 132):

$$dA = (V_2 - V_1)\, dp.$$

Quant à la quantité de chaleur Q_0 reçue de la chaudière, elle est égale à L. Le rendement du cycle parcouru, défini par le quotient du travail développé par la quantité de chaleur dépensée (c'est-à-dire la quantité de chaleur reçue de la chaudière), est donc égal à

$$\eta = \frac{V_2 - V_1}{L}\, dp.$$

D'autre part, le rendement du cycle de Carnot se définit dans tous les cas par l'égalité

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{dT}{T}.$$

En égalant ces deux expressions de η, on obtient:

$$\frac{V_2 - V_1}{L}\, dp = \frac{dT}{T},$$

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\,(V_2 - V_1)}. \qquad (105.6)$$

L'équation (105.6) définissant la forme de la dépendance entre la température et la tension de vapeur saturée s'appelle *équation de Clapeyron-Clausius*. Elle se justifie non seulement pour la transformation du liquide en vapeur mais également pour toutes les autres transitions de phase en exprimant la variation de pression pour laquelle les phases restent en équilibre avec la variation de la température.

L'équation (105.6) peut être mise en accord avec l'équation (105.5) obtenue auparavant. En effet, dans l'équation (105.6) V_2 et V_1 constituent des volumes molaires de la vapeur et du liquide. On sait que si la substance est dans l'état éloigné du critique, le volume molaire du liquide est beaucoup inférieur au volume molaire de la vapeur (voir p. 230). Aussi dans l'équation (105.6) peut-on négliger la grandeur V_1 devant celle de V_2. Si, de plus, on tient compte de ce qu'à des pressions relativement faibles de la vapeur saturée (loin de l'état critique), V_2 peut s'exprimer en fonction de la pression suivant l'équation de Clapeyron:

$$V_2 = RT/p,$$

alors l'équation (105.6) peut être récrite sous la forme :

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T\frac{RT}{p}} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{p}=\frac{L}{R}\frac{dT}{T^2}.$$

Intégrant cette dernière équation dans l'hypothèse que L ne dépend pas de la température, il vient

$$\text{Log}\, p=-\frac{L}{RT}+C,$$

ce qui s'accorde avec (105.5).

§ 106. Tension de la vapeur saturée au-dessus de la surface courbe du liquide

Le liquide s'évapore de sa surface. Aussi la variation des propriétés de la couche superficielle doit modifier les conditions d'équilibre entre le liquide et la vapeur située au-dessus. En particulier, la courbure de la surface du liquide doit agir sur les conditions d'équilibre et, partant, sur la tension de vapeur saturée. Cela signifie que la tension de vapeur saturée au-dessus d'une surface courbe de liquide doit différer de celle observée au-dessus d'une surface plane. On peut s'en convaincre sur la base des considérations les plus générales.

En effet, lorsqu'un liquide s'évapore d'une surface plane, son énergie superficielle ne varie pas, vu que l'aire de sa surface ne se modifie pas. Mais supposons que c'est une goutte *sphérique* qui se vaporise. A mesure que cette dernière s'évapore, son rayon et, avec lui, l'aire de sa surface diminuent. Donc l'énergie superficielle du liquide de la goutte diminue également.

On sait que tout système tend à passer à l'état d'équilibre dans lequel son énergie est minimale (en accomplissant un travail correspondant). De ce fait si dans un récipient fermé se trouve un liquide à surface plane et une goutte sphérique du même liquide, l'équilibre ne s'établira qu'après la vaporisation totale de la goutte et sa condensation sur la surface plane. Cela signifie que la tension des vapeurs saturées au-dessus de la goutte sphérique est supérieure à celle d'au-dessus de la surface plane du reste du liquide.

Cela se rapporte non seulement à une goutte sphérique, mais, en général, à tout liquide à surface convexe. Par contre, au-dessus d'une surface concave la tension des vapeurs saturées est toujours inférieure à celle d'au-dessus d'une surface plane.

Il n'est pas difficile de calculer de combien diffèrent les tensions des vapeurs saturées au-dessus des surfaces courbe et plane.

Soit une enceinte fermée (fig. 134) avec un liquide dans lequel plonge en partie un tube capillaire totalement mouillable par le liquide. Sous l'action des forces capillaires, le liquide montera dans le tube à la hauteur h définie par la formule (101.2):

$$h = 2\sigma/\rho g r,$$

où σ et ρ sont le coefficient de tension superficielle et la densité du liquide et r le rayon de courbure du ménisque concave dans le tube capillaire.

Comme l'enceinte est fermée, après l'établissement de l'équilibre au-dessus de la surface concave du liquide dans le tube capillaire et au-dessus de la surface plane dans l'enceinte se trouve de la vapeur *saturée*. Mais la pression de la tension de vapeur saturée au-dessus de la surface concave dans le tube capillaire doit être inférieure à celle d'au-dessus de la surface plane. En effet, la pression p de la vapeur saturée à la hauteur h (au point B) selon la formule barométrique (de Laplace) est

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \qquad (106.1)$$

où p_0 est la pression au niveau de la surface du liquide dans l'enceinte (au point A).

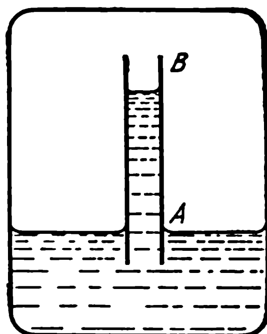


Fig. 134.

Si la pression de la vapeur saturée au-dessus de la surface concave dans le tube capillaire avait été la même qu'au-dessus de la surface plane, elle aurait été supérieure à la pression de vapeur dans l'espace environnant et un courant continu de vapeur se serait échappé du tube capillaire. Or c'est impossible en état d'équilibre, vu que l'installation décrite se serait transformée alors en une machine à mouvement perpétuel. Il s'ensuit que la pression de la vapeur saturée au-dessus du ménisque dans le tube capillaire doit être égale à p et non pas à p_0.

Portant dans (106.1) la valeur de h tirée de (101.2), il vient

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu}{\rho RT}\frac{2\sigma}{r}},$$

ou

$$\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_0} = -\frac{\mu}{\rho RT}\frac{2\sigma}{r}. \qquad (106.2)$$

La relation entre p et p_0, c'est-à-dire entre les valeurs de la pression au-dessus des surfaces concave et plane du liquide (pour une même température, bien sûr), peut s'exprimer par une formule ap-

prochée qui ne se justifie que pour des petites valeurs de $p - p_0$, notamment pour $|p - p_0| \ll p_0$. La différence de pressions de la vapeur aux points A et B peut être considérée de façon approchée égale à la pression de la colonne de vapeur saturée de hauteur h:

$$p_A - p_B = p_0 - p = \rho_0 g h,$$

où ρ_0 est la densité de la vapeur saturée. Mais $h = 2\sigma/\rho g r$, de sorte que

$$p = p_0 - \frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_0}{\rho}. \qquad (106.3)$$

On voit ainsi que la pression de la vapeur saturée au-dessus de la surface concave est inférieure à celle d'au-dessus de la surface plane de la grandeur

$$\frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_0}{\rho}.$$

Il est évident qu'en plongeant un tube capillaire dans un liquide non mouillant on peut montrer qu'au-dessus d'une surface *convexe* la pression de la vapeur saturée du liquide est plus grande qu'au-dessus d'une surface plane de la même grandeur $\frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_0}{\rho}$.

La différence entre les valeurs des pressions de la vapeur saturée au-dessus des surfaces plane et courbe est liée exclusivement à la courbure de la surface. La pesanteur, comme la différence des niveaux n'y jouent aucun rôle. Cela ressort du fait que dans les formules (106.2) et (106.3) on ne voit figurer ni la grandeur g ni la hauteur h, tandis que le rayon de courbure de la surface r y est contenu. Pour cette raison, ces formules s'appliquent non seulement au cas où la surface du liquide est courbe, vu que ce dernier se trouve dans un tube capillaire, mais également aux cas de la goutte liquide (surface concave) ou de la bulle de gaz dans un liquide (surface concave du liquide).

Donnons un exemple montrant l'influence de la courbure de la surface du liquide.

Etudions la condition d'équilibre d'une goutte d'eau sphérique avec sa vapeur saturée à la température du milieu environnant de 27 °C (300 K). A cette température $\sigma = 7{,}3\cdot10^{-2}$ N/m (73 dyn/cm). La densité de l'eau est égale à 1000 kg/m³ (1 g/cm³), la masse de la mole $\mu = 18\cdot10^{-3}$ kg/mol. Alors, d'après (106.2), il vient:

$$\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_0} = \frac{2\cdot7{,}3\cdot10^{-2}\cdot18\cdot10^{-3}}{8{,}31\cdot300\cdot r} = \frac{1{,}05\cdot10^{-2}}{r}.$$

Pour un rayon de la goutte r égal, par exemple, à 10^{-5} m (goutte de brouillard),

$$p/p_0 = 1{,}01,$$

autrement dit, la tension des vapeurs saturées ne diffère que de un pour cent de la tension normale (pour une surface plane). Mais pour un rayon de la goutte $r = 10^{-7}$ cm, on a déjà : $p/p_0 = 3$, c'est-à-dire que la tension de vapeur devient le triple de la pression normale.

Cette particularité joue un rôle important dans des événements tels que la formation de gouttes de pluie, l'ébullition des liquides, etc.

En effet, il se crée souvent dans l'atmosphère des conditions pour lesquelles la pression partielle des vapeurs d'eau dépasse la tension de la vapeur saturée à la même température. Pour que l'équilibre s'établisse, les vapeurs doivent se condenser et former des gouttes liquides. Or cela est loin de se produire toujours. C'est qu'au début de la condensation les gouttes sont naturellement de dimensions très petites. La tension des vapeurs au-dessus de ces gouttes est donc beaucoup supérieure à la normale. Elle est également plus grande que la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'atmosphère. Aussi les gouttes s'évaporent-elles avant d'atteindre la dimension nécessaire à la précipitation en pluie. L'accroissement des gouttes n'est possible qu'au cas où la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'atmosphère est supérieure non seulement à la tension des vapeurs saturées à la même température, mais également à la tension des vapeurs au-dessus des gouttes de petit rayon. Autrement dit, il faut, pour que les gouttes s'accroissent, qu'elles acquièrent dès le début de grandes dimensions.

C'est ce qui explique le fait que les poussières infimes (aérosols) se trouvant dans l'atmosphère facilitent de façon sensible la condensation des vapeurs et la formation des gouttes suffisamment grandes qui précipitent ensuite sous forme de pluie. Les poussières sur lesquelles commence la condensation assurent dès le début la formation de gouttes de grand rayon. La tension des vapeurs au-dessus de ces gouttes ne dépasse que de peu la tension des vapeurs d'au-dessus de la surface plane. Dans ces conditions il suffit d'une très faible sursaturation de l'air en humidité pour que les gouttes puissent se former et croître jusqu'au moment où elles se précipitent en pluie.

Les poussières jouent ainsi le rôle de centres de condensation de la vapeur. Il est évident que la vapeur sursaturée, c'est-à-dire la vapeur dont la tension dépasse la tension de la vapeur saturée, ne peut exister qu'au cas d'absence de centres de condensation. L'existence de ces germes (centres) est la condition nécessaire de la condensation des vapeurs. On arrive quelquefois à provoquer des pluies en introduisant dans l'atmosphère des poussières qui deviennent des centres de condensation. Il est vrai que le plus souvent une atmosphère chargée de poussières conduit à la formation d'épais brouillards et non à des précipitations de pluies.

Comme le montre l'expérience, le rôle de centres de condensation peuvent jouer non seulement des poussières mais également des par-

ticules électriquement chargées et, en particulier, des atomes partiellement ionisés contenus dans le gaz.

Chambre de Wilson. Le phénomène de formation des gouttes sur des atomes ionisés se trouve à la base du fonctionnement de la chambre de Wilson, dispositif remarquable dont le rôle est des plus importants pour les études nucléaires. Elle est constituée d'une enceinte divisée en deux parties (qui ne communiquent pas entre

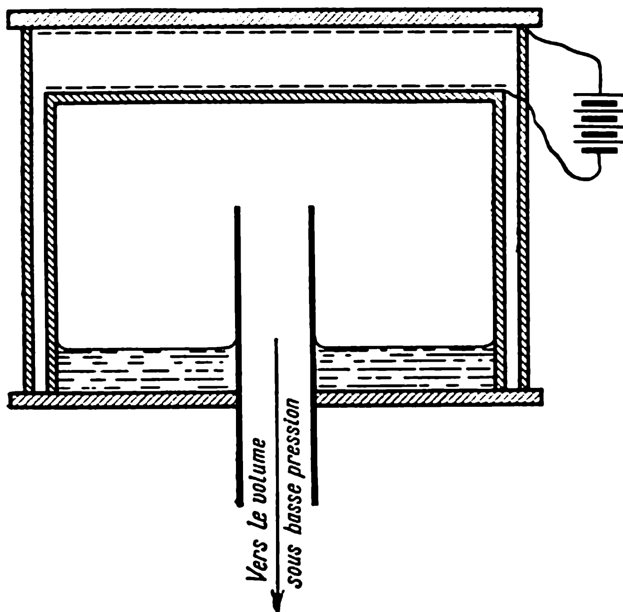


Fig. 135.

elles) par un piston ou par une membrane élastique, par exemple, en caoutchouc (voir fig. 135). Le volume situé au-dessus du piston est rempli d'un gaz constitué de vapeurs saturées d'un liquide quelconque, généralement de l'argon et d'un mélange d'alcool et de l'eau. Si, par un procédé quelconque, on abaisse rapidement le piston ou la membrane, le mélange remplissant la chambre se détendra rapidement (adiabatiquement) et se refroidira. La vapeur deviendra alors sursaturée mais ne se condensera pas, car, par des procédés spéciaux, on s'assure que dans la chambre ne se trouve pas de centres de condensation. Mais si au moment de l'extension de la chambre cette dernière est parcourue par une particule rapide capable d'ioniser les atomes (molécules), il se forme alors le long de sa trajectoire une traînée d'ions. Sur ces ions, comme sur des germes, commencera aussitôt

la condensation des vapeurs et la formation des gouttes de brouillard. Si le volume sensible de la chambre est fortement éclairé, on peut alors apercevoir une traînée de gouttelettes sur la trajectoire de la particule, qui peut être photographiée. C'est ainsi qu'on observe et qu'on étudie les particules des rayons cosmiques ainsi que les particules nucléaires.

§ 107. Ebullition des liquides

Il est bien connu que toute substance à des valeurs déterminées de la température et de la pression extérieure se met à bouillir.

On appelle ébullition le phénomène de vaporisation du liquide s'accompagnant de la formation et de l'accroissement rapide des bulles de vapeur s'échappant à travers la surface du liquide à l'extérieur.

Voyons à quelles conditions se réalise le phénomène d'ébullition.

Une bulle de vapeur peut se former au sein du liquide au cas où en un endroit quelconque du liquide il se forme un domaine de basse densité. En principe, la formation d'un tel domaine est possible, car le caractère désordonné des agitations thermiques rend inévitables les écarts de la distribution moyenne uniforme des particules dans le volume. Ces écarts de la moyenne s'appellent, comme on l'a déjà dit, des fluctuations. Les bulles se forment dans la vapeur par suite de ces fluctuations. Mais on doit aussi tenir compte des circonstances suivantes.

La densité de la vapeur à la température éloignée de la température critique est des milliers de fois inférieure à la densité du liquide. Aussi pour qu'une bulle se forme faut-il une fluctuation assez importante : il doit se former par hasard un domaine où la densité des particules serait des milliers de fois inférieure à celle du reste du volume ! Il est clair que la probabilité d'une telle fluctuation est très faible. Et il est d'autant moins probable que cette fluctuation s'étende sur une région quelque peu importante. Dans la grande majorité des cas les bulles, même si elles se forment, sont de dimensions très petites. Mais alors elles n'ont aucune chance de croître. C'est qu'une bulle est une enceinte contenant de la vapeur saturée (parce que l'enceinte est fermée). Ses parois sont la surface concave du liquide entourant la bulle. La courbure de la surface engendre une force dirigée vers le centre de courbure. C'est cette force qui écrasera la bulle, car pour des petites dimensions de la bulle elle est très grande.

Il semble que dans ces conditions il est absolument exclu que des bulles de vapeur puissent se former au sein du liquide et que l'ébulliton soit donc possible. Toutefois la situation change radicalement si au sein du liquide ou dans les parois de l'enceinte qui le contient il se trouve, en solution ou adsorbé, de l'air (ou un autre gaz quel-

conque). Dans ce cas, quand on chauffe le liquide, il s'y forme des bulles gazeuses et leur formation n'est pas liée aux fluctuations de la densité de liquide. Pour cette raison, dès le début, ces bulles ne sont pas de dimensions trop petites et la pression due à la courbure de la surface ne les écrasera pas nécessairement.

Les bulles gazeuses jouent donc dans la formation de la vapeur (ébullition) le même rôle que les poussières ou les ions dans la condensation, c'est-à-dire le rôle de germes.

Supposons donc que pour une raison quelconque une bulle s'est formée au sein du liquide. Après sa formation elle se remplit aussitôt de vapeur saturée du liquide environnant et reste en équilibre avec ce dernier. La tension de vapeur à l'intérieur de la bulle est évidemment fonction de la température du liquide. Tant que la température du liquide est telle que la pression de vapeur saturée au sein de la bulle reste inférieure à la pression extérieure au-dessus du liquide, la bulle ne peut croître, car les forces tendant à l'écraser ne manquent pas. Il y a toujours la force liée à la courbure de la surface liquide de la bulle. En outre, la bulle est soumise à la pression hydrostatique de la colonne liquide située au-dessus d'elle. Enfin la bulle subit l'action de la pression extérieure s'exerçant sur tout le liquide et c'est justement à cette pression que revient le rôle principal. Les deux autres forces ne font que faciliter l'écrasement de la bulle par la pression extérieure.

Lorsque la température du liquide atteint la valeur pour laquelle la tension de sa vapeur saturée devient égale à la pression extérieure, la pression de vapeur au sein de la bulle devient aussi égale à la pression extérieure (si l'on néglige pour l'instant la pression hydrostatique et la pression due à la courbure de la surface). Il suffit alors d'une infime élévation de la température pour que la pression de vapeur au sein de la bulle dépasse la pression extérieure : sous l'effet de cette différence de pressions la bulle commencera à gonfler rapidement et, en fin de compte, fera surface et crèvera.

Donc la vaporisation du liquide s'effectue non seulement à partir de la surface du liquide mais également à partir de la surface des bulles au sein du liquide. Pour que le liquide entre en ébullition, il faut élever sa température jusqu'à la valeur pour laquelle la tension des vapeurs saturées de ce liquide devient égale à la pression extérieure (plus précisément, un peu plus grande).

Il est évident que plus la pression extérieure est faible, plus la température d'ébullition est basse. C'est ce qui explique le fait bien connu qu'à des hautes altitudes, où la pression atmosphérique est plus basse, les liquides bouillent à des températures plus basses qu'au niveau de mer. En mesurant la température d'ébullition d'un liquide quelconque, on peut déterminer la pression barométrique et, par conséquent, l'altitude au-dessus de la mer. L'instrument utilisé pour ces mesures est appelé hypsomètre.

L'eau qui bout normalement (c'est-à-dire à la pression extérieure de 1 atm) à 100 °C (c'est à cette température que la tension des vapeurs saturées de l'eau est égale à 1 atm) peut bouillir également à la température ambiante, si, au moyen d'un pompage intensif de l'air et des vapeurs au-dessus de sa surface, on abaisse suffisamment la pression extérieure au-dessus d'elle.

Il est facile d'établir la forme de dépendance de la température d'ébullition de la pression extérieure. En effet, on a obtenu plus haut la formule (105.6) déterminant la dépendance de la tension des vapeurs saturées de la température :

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{(V_2-V_1)T}$$

(formule de Clapeyron-Clausius). Puisque à l'ébullition la pression extérieure est égale à la tension de la vapeur saturée, il devient évident qu'en inversant l'équation de Clapeyron-Clausius on obtient la dépendance de la température d'ébullition du liquide de la pression extérieure. Cette dépendance a donc la forme :

$$\frac{dT}{dp}=\frac{(V_2-V_1)T}{L}. \tag{107.1}$$

Surchauffe du liquide. Il résulte de façon évidente de ce qui vient d'être dit plus haut que l'ébullition ne peut avoir lieu que si la formation de bulles gazeuses est possible au sein du liquide et, pour cela, le liquide doit contenir des gaz dissous. On peut dire de façon identique que, comme la condensation qui n'est possible qu'en présence de centres de condensation (poussières, ions), l'ébullition, c'est-à-dire le dégagement intense de vapeur, exige la présence de centres de génération de vapeur que sont justement les bulles gazeuses. (Les transitions de phase qui ne se réalisent qu'en présence de germes sont appelées transitions de phase du premier ordre).

En l'absence de centres de condensation, on peut obtenir une vapeur sursaturée. De même, en l'absence dans le liquide de gaz dissous pouvant donner naissance à des bulles, on peut obtenir un *liquide surchauffé*, c'est-à-dire un liquide dont la température est supérieure à la température d'ébullition à la pression extérieure donnée mais qui cependant ne bout pas.

La surchauffe du liquide est liée à la pression supplémentaire que subit le liquide sous la surface courbe. En effet, la surface sphérique du liquide entourant la bulle tend à se rétrécir. La pression ainsi créée est égale à

$$\Delta p = 2\sigma/r$$

et est dirigée vers le centre de la bulle, c'est-à-dire qu'elle s'ajoute à la pression extérieure écrasant la bulle. Or pour de petites dimen-

sions de la bulle Δp atteint une grandeur assez importante. Aussi si du liquide chauffé, ainsi que des parois de l'enceinte qui le contient on élimine préalablement les gaz dissous, la formation des bulles au sein du liquide est alors rendue si difficile qu'on peut le chauffer, sans qu'il bouille, jusqu'à une température beaucoup plus élevée que celle de l'ébullition. Plus précisément, le liquide peut être surchauffé jusqu'à la température à laquelle la tension de vapeur saturée au sein des bulles ne dépasse pas la pression extérieure augmentée de la pression due à la courbure de la surface des plus petites bulles.

Comme on l'a vu, la formation des bulles de vapeur est pratiquement impossible à des basses températures, vu qu'il faut pour cela de grandes fluctuations de densité dont la probabilité est très faible. Mais à mesure que la température s'élève, la différence entre les densités du liquide et de la vapeur diminue (à la température critique elle disparaît complètement). Les fluctuations de densité, nécessaires à la formation des bulles, deviennent donc de moins en moins grandes, mais leur probabilité augmente en conséquence. A une température suffisamment élevée (c'est-à-dire proche de la température critique) les bulles peuvent se former et croître même en l'absence de germes en forme de bulles gazeuses. L'ébullition du liquide est donc possible dans ce cas aussi, mais seulement du liquide surchauffé. Or plus l'élimination de germes susceptibles de provoquer l'ébullition régulière du liquide est soignée, plus ce dernier peut être surchauffé.

Quand le liquide surchauffé se met, en fin de compte, à bouillir, cette ébullition s'effectue de façon violente rappelant une explosion. Le liquide se refroidit alors rapidement jusqu'à la température d'ébullition normale pour la pression donnée.

La surchauffe du liquide suivie de l'ébullition violente présente de grands dangers pour l'enceinte renfermant le liquide. Aussi prend-on des précautions pour éviter la surchauffe: on introduit dans le liquide des corps poreux qui, chauffés, dégagent en abondance de l'air. On utilise en qualité de ces corps des tubes en céramique (porcelaine non cuite, par exemple) ou des bouts de tubes capillaires.

Il est facile de déterminer les dimensions des bulles garantissant de la surchauffe sensible du liquide. Faisons le calcul pour de l'eau. Posons au préalable qu'une surchauffe de l'eau à la pression extérieure normale de 0,1 degré est admissible.

Quelles doivent donc être les dimensions des bulles pour que la surchauffe ne dépasse pas cette grandeur?

Pour cela il faut déterminer de combien s'élèvera la tension de la vapeur pour une montée de la température de 100 à 100,1 °C. On peut y arriver en utilisant la courbe température-tension des vapeurs d'eau. Cette courbe montre qu'une variation de température de 0,1° se traduit par une variation de la tension de vapeur de $\approx 3 \times \times 10^{-3}$ atm $\approx 3 \cdot 10^{3}$ dyn/cm². Donc pour que la surchauffe ne dépas-

se pas 0,1°, il faut que le rayon moyen des bulles soit non inférieur à

$$r=\frac{2\sigma}{\Delta p}\approx\frac{2\cdot 70}{3\cdot 10^3}\approx 0{,}5 \text{ mm}.$$

Evaluons encore l'influence sur la surchauffe du liquide de la pression hydrostatique subie par les bulles.

A la profondeur h sous la surface du liquide la bulle gazeuse subit une pression

$$\Delta p' = \rho g h.$$

Cette pression s'ajoute à la pression extérieure (de même que la pression due à la courbure de la surface de la bulle), et pour que la bulle puisse faire surface, la tension de vapeur en son sein doit être augmentée de cette grandeur. D'après la même courbe on trouve de combien la température de l'eau qui bout varie avec la variation de la profondeur sous la surface. Pour $h = 1$ cm, par exemple,

$$\Delta p' = 1\cdot 1\cdot 981 \approx 10^3 \text{ dyn/cm}^2 \approx 10^{-3} \text{ atmosphère}.$$

Cela correspond à une élévation de la température d'ébullition de 0,03 °C.

La température de l'eau en ébullition n'est donc pas une grandeur bien déterminée. Pour des raisons qu'on vient de passer en revue, elle varie dans d'étroites limites. Ce n'est pas l'eau en ébullition, mais la vapeur d'eau au-dessus d'elle qui possède une température bien déterminée, car quoi qu'il se passe au sein du liquide la vapeur s'échappant des bulles qui crèvent à sa surface a une température déterminée, celle à laquelle la tension des vapeurs saturées est égale à la pression extérieure. C'est pour cette raison que lorsqu'on procède à la graduation des thermomètres on les plonge non pas dans de l'eau bouillante mais dans des vapeurs qui se forment au-dessus.

Chambre à bulles. Dans la chambre de Wilson on utilise la sursaturation de la vapeur et la condensation de cette vapeur sursaturée sur des ions servant de centres de condensation. De la même façon et à des fins analogues, c'est-à-dire pour la détection des particules rapides, on peut utiliser la surchauffe du liquide avec la formation ultérieure en son sein des bulles. C'est sur ce principe qu'est basé le fonctionnement de la chambre à bulles qui a reçu ces derniers temps une grande application dans les études de physique nucléaire et de physique des particules de hautes énergies.

La chambre à bulles est une enceinte contenant un liquide qu'une chaudière permet de surchauffer. L'enceinte est en communication avec un dispositif permettant de créer au-dessus du liquide une haute pression ainsi que de la faire baisser rapidement. Si au préalable on chauffe le liquide et on le comprime au moyen d'une pression extérieure, puis on élimine cette pression extérieure, le liquide se trouvera naturellement surchauffé et durant un laps de temps suffisant pour l'expérience (quelques dizaines de secondes) il ne bout pas. Si en ce

moment une particule rapide pénètre dans la chambre, elle perdra le long de sa trajectoire dans le liquide une partie de son énergie qui se transformera, pour l'essentiel, en chaleur. Le liquide étant surchauffé, cette chaleur supplémentaire est suffisante pour la formation de bulles le long de la trajectoire de la particule. Les bulles formées commencent à croître rapidement jusqu'aux dimensions qui les rendent visibles, de sorte que la traînée de bulles constituant la trace de la particule peut être photographiée.

Si la chambre de Wilson, remplie de vapeur peu dense, peut être entièrement traversée par la particule, dans la chambre à bulles qui est remplie d'une substance dense (le liquide) la particule parcourt toute sa trajectoire sans quitter la chambre, ce qui facilite l'étude des propriétés de cette particule. C'est un des principaux avantages de la chambre à bulles.

§ 108. Solutions liquides

On a affaire assez rarement à des liquides pures, c'est-à-dire composés de particules d'une seule espèce. Dans la plupart des cas on se trouve en présence de liquides constituant un mélange de diverses substances. Si l'une des substances est contenue dans ce mélange en quantité beaucoup plus grande que les autres, ce mélange est alors appelé *solution* et la substance dominante est le *solvant*. On prendra connaissance dans ce paragraphe de certaines propriétés des solutions *liquides* en se limitant à des solutions binaires composées de deux substances seulement, du *solvant* et de la *substance dissoute*.

Concentration. Quantitativement les solutions se caractérisent par la *concentration* définissant la teneur de telle ou telle partie de la solution. Il existe plusieurs procédés d'exprimer la concentration. On n'y mentionnera que les plus importants.

1. *Fraction gravimétrique*. C'est le rapport du poids du constituant donné au poids de toute la solution. Si elle est exprimée en pour cent, on obtient une *concentration gravimétrique* (ou pondérale).

2. *Fraction molaire*. C'est le rapport du nombre de moles de la substance dissoute au nombre total de moles contenues dans la solution. Exprimée en pour cent, on l'appelle *concentration molaire*. Ce mode de détermination de la concentration est particulièrement commode, car il définit en même temps le rapport des nombres de molécules des substances composant la solution. Pour les substances composées d'atomes et non pas de molécules, on obtient de la même façon la *concentration atomique*. Si la solution contient n_1 moles d'une substance et n_2 moles d'une seconde substance, les concentrations molaires de la première et de la seconde substance s'expriment alors de la façon suivante :

$$N_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

3. *Molalité*. C'est le nombre de moles de la substance dissoute dans 1000 grammes de solvant.

Il est évident que les différentes valeurs des concentrations obtenues ainsi peuvent être converties l'une dans l'autre.

Dans certains cas particuliers la concentration de la solution est caractérisée par la grandeur de sa densité et on l'exprime en des unités spéciales: en graduations de l'appareil servant à la mesure de la densité, l'*aréomètre*.

Lors de l'étude des propriétés des solutions, la concentration, de même que la pression et la température, constitue un paramètre fondamental de l'état.

Dans certains cas les substances peuvent se dissoudre l'une dans l'autre de façon non limitée, c'est-à-dire que la concentration de la solution peut être quelconque. C'est, par exemple, le cas de la solution d'alcool dans de l'eau ou de l'eau dans de l'alcool. Il existe cependant des substances qui ne peuvent se dissoudre dans un solvant donné qu'à concurrence d'une concentration maximale déterminée. La dissolution subséquente à température et pression données est impossible. Cette concentration d'équilibre maximale s'appelle *dissolubilité*. La solution à concentration maximale (c'est-à-dire de concentration égale à la dissolubilité) est dite *solution saturée*. La dissolubilité est habituellement fonction de la température et de la pression et, généralement parlant, elle croît avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression.

Mécanisme de la dissolution. Nombre de propriétés des solutions, même à des faibles concentrations de la substance dissoute, diffèrent sensiblement des propriétés des liquides pures et, en particulier, des propriétés du solvant pur. Cela est dû au fait que dans les solutions on a affaire à des interactions de particules plus compliquées. Si les propriétés des liquides ordinaires se définissent par des interactions des particules, cela est également vrai pour les solutions.

Dans les liquides purs toutes les particules sont identiques, tandis que dans les solutions il y a des particules de différentes substances. Si, par exemple, dans le liquide A on a dissous la substance B, c'est l'interaction des particules de A entre elles (interaction A-A), des particules de B entre elles (B-B) et des particules de A et des particules de B (interaction A-B) qui interviennent alors dans cette solution. Toutes ces interactions sont de nature différente, leur grandeur et leur rôle relatif dépendant de la concentration; aussi est-il évident que la solution liquide est un système beaucoup plus compliqué que le liquide ordinaire, bien que la substance dissoute soit uniformément *distribuée* dans le solvant, *la solution constituant un système monophasé*.

La dissolution même est le résultat de l'interaction des particules de la substance dissoute avec les particules du solvant. C'est précisément ces interactions qui affaiblissent les forces d'attraction qui

maintiennent les particules de la substance dissoute, de sorte que grâce aux agitations thermiques elles se séparent et se distribuent progressivement (par diffusion) dans tout le volume du solvant. Dans nombre de cas la dissolution s'accompagne de la modification de la nature même des particules de la substance dissoute. C'est le cas, par exemple, de la dissolution dans l'eau des sels, des acides et des alcalis. Les molécules de ces substances se désintègrent dans la solution en des parties isolées, les ions portant des charges électriques positives et négatives, de sorte que dans la solution on ne retrouve plus les molécules composant la substance avant sa dissolution.

Chaleur de dissolution. La dissociation des particules de la substance dissoute et leur passage en solution exigent des dépenses d'énergie, vu qu'avant la dissolution ces particules étaient liées par des forces d'attraction. C'est contre ces forces que doit s'effectuer le travail. Ce travail est accompli par les forces d'interaction des particules de la substance dissoute et du solvant. L'énergie de la dissolution est habituellement appelée *chaleur de dissolution*. Elle est rapportée à une mole de la substance dissoute et elle se mesure en *joules par mole*.

Comme la chaleur dépensée à la dissolution (dissociation des particules de la substance dissoute) est empruntée aux réserves d'énergie interne du solvant, la dissolution doit s'accompagner d'un refroidissement du solvant et, partant, de toute la solution. Il en est ainsi dans nombre de cas, par exemple, au cours de la dissolution des sels dans l'eau. Or la dissolution conduit souvent non pas à un refroidissement, mais, au contraire, à un réchauffement de la solution. Tout le monde a observé le fort échauffement du liquide accompagnant la dissolution de l'acide sulfurique dans de l'eau. Cela est dû à ce qu'entre les particules du solvant et de la substance dissoute il peut exister d'intenses forces d'attraction grâce auxquelles elles se précipitent à grandes vitesses l'une vers l'autre pour constituer des complexes particuliers. La chaleur dégagée dans cette opération non seulement compense, mais dépasse de beaucoup l'effet de refroidissement dû à la dissolution.

On peut aussi concevoir des solutions dont la formation ne s'accompagne ni de dégagement, ni d'absorption de chaleur. Il faut pour cela que les forces d'interaction de toutes les particules dans la solution soient égales. Cela signifie que les trois formes d'interaction (A-A, B-B et A-B) doivent être identiques. Ces solutions sont dites *solutions idéales*. S'en approchent certaines solutions réelles telles, par exemple, que de l'alcool méthylique (CH_3OH) dans de l'alcool éthylique (C_2H_5OH) ou du benzène dans du toluène, etc. Sous l'angle de certains caractères, toute solution réelle peut être considérée comme idéale, si la concentration de la substance dissoute y est suffisamment faible.

Tension des vapeurs saturées au-dessus d'une solution idéale. En raison de la présence de la substance dissoute, le nombre de molécules de solvant à sa surface (de même qu'en son sein) est inférieur au nombre de molécules qu'on aurait eu dans le solvant pur. Pour la même raison, le nombre de molécules s'évaporant de cette surface du solvant et, partant, les pressions de ses vapeurs saturées au-dessus de la solution seront également inférieurs qu'au-dessus de la surface de la substance pure (si la substance dissoute est également susceptible de s'évaporer, il y a lieu de ne considérer alors que la pression partielle des vapeurs du solvant).

Il est facile de comprendre que cette tension de vapeur doit être proportionnelle à la concentration du solvant dans la solution. Si dans le solvant A on a dissous la substance B, la concentration de A étant N_A, la pression de la vapeur p_A se définit alors par l'égalité évidente :

$$p_A = N_A p_A^0 = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0, \qquad (108.1)$$

où n_A et n_B sont les nombres de moles des substances A et B respectivement et p_A^0 la pression des vapeurs saturées de la substance pure A à la même température. Les mêmes raisonnements s'appliquent évidemment à la substance dissoute pour laquelle se justifie l'égalité analogue

$$p_B = N_B p_B^0 = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^0, \qquad (108.2)$$

où p_B^0 est la pression des vapeurs saturées au-dessus de la substance pure B.

La relation simple exprimée par les égalités (108.1) et (108.2) porte le nom de *loi de Raoult* (1884). Comme on l'a déjà mentionné, cette loi se justifie pour des solutions idéales. Mais elle se confirme également bien pour de *faibles solutions*. Dans ce dernier cas il s'agit généralement de la tension des vapeurs du solvant (c'est pour ce cas que la loi de Raoult a été formulée pour la première fois). Dans le cas particulier, quand dans un solvant liquide est dissoute une substance non volatile, la vapeur au-dessus de la solution est composée exclusivement de particules du solvant.

Notons, comme il est facile de s'en convaincre, que les égalités (108.1) et (108.2) peuvent se mettre sous la forme :

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_A + n_B}. \qquad (108.3)$$

Dans le premier membre de ces égalités figure la variation relative de la pression de vapeur de l'un des composants, cette variation étant due au passage de ce composant en solution. Les formules montrent que la variation relative de la pression de vapeur équilibrée de l'un des composants est égale à la concentration de l'autre composant.

En particulier, lorsque la substance dissoute n'est pas volatile, la première des formules de (108.3) traduit que la variation relative de la tension de vapeur saturée du solvant est égale à la concentration de la substance dissoute.

Dans les solutions réelles, la variation de la pression de vapeur des composants, par comparaison aux substances pures correspondantes, se produit non seulement du fait de la variation du nombre relatif des particules évaporées. Il faut tenir compte en outre de ce que les forces d'attraction agissant entre les particules différentes (A-B) diffèrent des forces d'interaction des particules identiques (A-A et B-B). Il est évident que si, par exemple, les forces A-B l'emportent sur les forces A-A et B-B, elles s'opposeront à l'évaporation des particules de la solution, et la tension de vapeur saturée sera inférieure à celle qui s'ensuit de la loi de Raoult. D'un autre côté, il peut arriver que la présence des particules B se traduise par une diminution des forces A-A, tandis que la présence des particules A tend à affaiblir les forces d'attraction B-B. Dans ce cas les particules des deux composants s'évaporeront de la solution plus facilement que des substances pures, de sorte que la pression de vapeur au-dessus de la solution sera supérieure à celle qui s'ensuit de la loi de Raoult.

Ainsi donc dans des solutions réelles il est toujours observé un certain écartement de la loi de Raoult, ces écarts permettant d'apprécier la nature des forces d'interaction des particules de la solution.

Loi de Henry. Comme on l'a vu, la loi de Raoult appliquée aux solutions idéales joue également pour le solvant comme pour la substance dissoute. Selon cette loi la tension de vapeur saturée de la substance dissoute p_{sd} au-dessus de la solution est proportionnelle à la concentration de cette substance dans la solution:

$$p_{sd} = KN_{sd} = p^0_{sd} N_{sd} \qquad (108.4)$$

où K est une constante égale (pour des solutions idéales) à la pression de vapeur saturée au-dessus de la substance pure à la même température.

Il s'agit ici de la vapeur saturée. Cela signifie que le nombre de particules passant de la solution en vapeur est égal au nombre de particules rentrant de la vapeur dans la solution. Aussi est-on en droit de parler de l'évaporation de la substance dissoute de la solution comme de l'absorption de sa vapeur par la solution. Si l'on considère cette dernière opération, c'est-à-dire l'absorption de la vapeur (ou de tout gaz quelconque) par le liquide, on doit récrire l'égalité (108.4) sous la forme suivante:

$$N_{sd} = \frac{1}{p^0_{sd}} p_{sd} = K' p_{sd}.$$

Cela veut dire que *la concentration du gaz dissous dans le liquide est proportionnelle à la pression au-dessus de la solution.*

Cette proposition est appelée *loi de Henry* (1803). Cette loi n'est rigoureusement justifiée que pour les solutions idéales, c'est-à-dire pour les solutions qui obéissent à la loi de Raoult. Dans les solutions réelles, on observe toujours des écartements de la loi de Henry.

Température d'ébullition des solutions. Au cas où la substance dissoute est non volatile et elle ne s'évapore pas de la solution, la vapeur au-dessus de la solution n'est composée que des particules du solvant. Il s'ensuit de ce qui a été dit plus haut que la tension d'une telle vapeur au-dessus de la solution est inférieure à la tension de la même vapeur au-dessus du solvant pur à la même température, et cet abaissement de la pression de vapeur est défini par la loi de Raoult.

Une semblable modification de la tension de vapeur saturée engendre une variation de la température d'ébullition de la solution comparée à la température d'ébullition du solvant pur. On sait déjà que le point d'ébullition, c'est la température à laquelle la pression des vapeurs saturées du liquide est égale à la pression extérieure (par exemple, à la pression atmosphérique). Or comme la pression de vapeur saturée au-dessus de la solution est inférieure à celle d'au-dessus de la substance pure, on doit donc réchauffer la solution jusqu'à une température plus élevée pour que cette pression devienne égale à la pression extérieure. Cela veut dire que la température d'ébullition de la solution est plus élevée que celle du solvant pur.

En utilisant la loi de Raoult définissant l'abaissement de la tension de vapeur au-dessus de la solution et l'équation de Clapeyron-Clausius qui relie la température d'ébullition à la pression extérieure, on peut obtenir pour l'abaissement du point d'ébullition l'égalité suivante:

$$\Delta T_{\text{ébul}} = \frac{RT^2}{L} N_{\text{sd}}. \qquad (108.5)$$

où $\Delta T_{\text{ébul}}$ est la différence entre les points d'ébullition de la solution et du solvant pur, L la chaleur molaire latente de l'ébullition du solvant pur et N_{sd} la concentration de la solution (fraction molaire de la substance dissoute).

Si au lieu de la concentration molaire on se sert de la molalité, l'égalité (108.5), comme il est facile de s'en convaincre, prend (pour de faibles solutions) la forme

$$\Delta T_{\text{ébul}} = \frac{RT^2 \mu m}{1000 L}, \qquad (108.6)$$

où μ est le poids moléculaire de la substance dissoute et m la molalité de la solution. Cette égalité peut être utilisée pour la détermination du poids moléculaire μ de la substance dissoute d'après les mesures de la variation du point d'ébullition de la solution qui la contient (ébullioscopie).

Les équations (108.5) et (108.6) sont particulièrement bien satisfaites pour des solutions faibles.

§ 109. Pression osmotique

Supposons que dans un même récipient se trouvent, en contact, la solution et le solvant pur. Il est évident que les particules de la substance dissoute passeront de la solution dans le solvant et ce processus de diffusion ne s'achèvera qu'avec l'établissement de l'équilibre, c'est-à-dire quand la substance dissoute se répartira de façon uniforme dans tout le volume du solvant. De même, si l'on a en contact non pas le solvant pur et la solution, mais deux solutions de concentration différente, il se produira également une diffusion des particules de la substance dissoute de la solution plus concentrée dans la solution plus diluée jusqu'à ce que la concentration devienne identique dans tout le volume. La substance dissoute tend, pour ainsi dire, à s'étendre, tâchant de remplir tout le volume disponible du solvant de manière analogue à la détente du gaz tendant à occuper tout le volume qui lui est dévolu.

De la même façon que le gaz qui exerce une pression sur les parois de l'enceinte et, en se détendant, peut accomplir un travail en déplaçant la paroi, si cette dernière est mobile (un piston), la substance dissoute doit aussi exercer une pression sur la frontière qui sépare la solution et le solvant pur ou deux solutions de concentration différente (la différence de concentrations jouant ici le même rôle que la différence de pressions pour les gaz). On peut observer cette pression en plaçant entre la solution et le solvant pur une *membrane semi-perméable*, c'est-à-dire une membrane qui laisse passer facilement le solvant, mais retient la substance dissoute (fig. 136). Le solvant passera alors dans la solution et le niveau de liquide dans la partie de l'enceinte contenant le solvant montera. Les particules de la substance dissoute tendent, pour ainsi dire, à déplacer la membrane à travers le solvant, mais en réalité ce qu'elles déplacent ce n'est pas la membrane fixée rigidement mais le niveau de liquide (si l'on pouvait réaliser un piston mobile semi-perméable, c'est ce dernier qui se déplacerait).

La pression que la substance dissoute exerce sur la membrane semi-perméable est appelée *pression osmotique*, et la pénétration du solvant dans la solution qui en résulte est dénommée *osmose*. La montée du niveau de liquide de la solution continuera jusqu'à ce que la pression hydrostatique engendrée devienne égale à la pression osmotique. On peut s'opposer à cette montée du niveau en exerçant sur la solution une pression extérieure. La valeur de la pression qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir l'égalité des niveaux des deux côtés de la membrane est évidemment égale à la pression osmotique.

La pression osmotique, commé le montre l'expérience, est proportionnelle à la concentration de la solution et est en raison inverse de son volume. Elle dépend également de la température. Van't Hoff a montré (1887) que la relation qui lie ces grandeurs est de la forme :

$$\pi V = nRT,$$

où π est la pression osmotique, V le volume de la solution, n le nombre de moles de la substance dissoute, R la constante universelle des

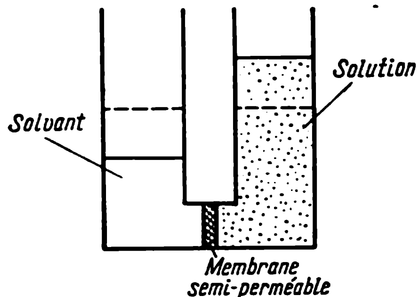


Fig. 136.

gaz et T la température. La relation exprimée par cette équation est appelée *loi de Van't Hoff.*

L'analogie complète de la loi de Van't Hoff avec l'équation d'état des gaz parfaits montre que les particules de la substance dissoute se comportent dans une solution diluée de la même façon que les molécules d'un gaz parfait, ce qui permet de formuler la loi de Van't Hoff ainsi : *la pression osmotique exercée par la substance dissoute est égale à la pression qu'aurait exercée la même substance en état gazeux dans le même volume et à la même température.*

La pression osmotique ne dépend évidemment pas de la nature de la membrane semi-perméable, ainsi que du genre du solvant. Il est clair que toute solution de même concentration molaire exerce une pression osmotique identique.

L'analogie de comportement de la substance dissoute et du gaz parfait est due à ce que dans des solutions très diluées les particules de la substance dissoute n'interagissent pas, comme c'est le cas des particules d'un gaz parfait.

Il faut noter que la loi de Van't Hoff n'est pas valable pour les cas où la substance dissoute est dissociée en ions. Cela concerne donc toutes les solutions d'acides, de sels et d'alcalis (les électrolytes).

La pression osmotique joue un grand rôle dans la vie des animaux et des plantes. Elle règle dans une grande mesure la répartition au sein des tissus de l'eau ainsi que des substances qui y sont dissoutes. Cela tient à ce que les enveloppes de nombreux organes sont des membranes semi-perméables.

CHAPITRE VIII

LES BASSES TEMPÉRATURES

Les agitations thermiques désordonnées et ininterrompues dont sont toujours animées les particules de toute substance et l'intensité desquelles est fonction de la température exercent une influence essentielle sur tous les phénomènes qui se déroulent dans la substance. Elles constituent pour ainsi dire le fond sur lequel se déchaînent tous les processus au sein de la substance. C'est pourquoi presque chaque propriété de la substance dépend plus ou moins de la température, c'est-à-dire de l'intensité des agitations thermiques des particules en son sein.

Il est donc naturel que l'étude des propriétés possédées par la substance à des basses températures, quand les mouvements moléculaires sont plus ou moins ralentis, présente un grand intérêt. C'est seulement à des basses températures qu'il devient possible d'étudier les divers phénomènes dans des conditions où l'influence du fond constant des agitations thermiques se trouve éliminée.

Dans les études des phénomènes se déroulant aux basses températures le corps considéré est mis en contact avec un corps de température suffisamment basse, dit agent frigorifique. La technique des basses températures a précisément pour objectif de créer ces agents frigorifiques. Ce sont généralement les divers gaz liquéfiés se trouvant à l'état d'ébullition. Ils présentent l'avantage de ne pas varier de température après la mise en contact avec le corps à refroidir, ce contact ne se traduisant que par l'intensification de l'évaporation. C'est précisément la liquéfaction des gaz qui a ouvert à l'étude le domaine des basses températures, y compris les plus basses, proches du zéro absolu.

On prendra plus loin connaissance de la technique et de la physique de la liquéfaction des gaz.

§ 110. Liquéfaction des gaz

L'équation d'état des gaz réels de Van der Waals montre que tout gaz peut être transformé en l'état liquide, mais à la condition qu'il soit préalablement refroidi jusqu'à une température inférieure à la

critique. Le gaz carbonique, par exemple, peut être liquéfié à la température ambiante, parce que sa température critique est égale à 31 °C. Il en est de même des gaz tels que l'ammoniac ou le chlore (voir tabl. 13).

Mais il existe des gaz qui, à la température ambiante, ne peuvent être transformés en l'état liquide, quelles que soient les pressions et à quelles densités qu'on les réduise. Parmi ces gaz on peut citer l'air, par exemple, (ainsi que ses composants, l'azote, l'oxygène et l'argon), l'hydrogène et l'hélium dont les températures critiques sont inférieures à la température ambiante. Avant la découverte de la température critique (Cagniard de La Tour, 1822) on les considérait comme des gaz permanents, c'est-à-dire non susceptibles de se liquéfier.

Pour la liquéfaction de ces gaz, il faut préalablement les refroidir jusqu'à une température au moins inférieure à la température critique, ensuite, en élevant la pression, le gaz peut être transformé en l'état liquide. Il est donc plus commode de conserver les gaz liquéfiés sous la pression atmosphérique (dans un récipient ouvert), mais dans ce cas leur température doit être encore plus basse, à savoir telle à laquelle la pression correspondant au secteur horizontal de l'isotherme du gaz réel est de 1 atm. Pour l'azote, cette isotherme correspond à la température de 77,4 K, tandis que sa température critique est de 126,1 K. Pour l'oxygène les chiffres correspondants sont respectivement 90 K et 154,4 K, pour l'hydrogène 20,5 K et 33 K, enfin pour l'hélium 4,4 K et 5,3 K. On a mentionné ces quatre gaz pour cette raison qu'ils sont largement utilisés dans la pratique pour l'obtention des basses températures (en qualité d'agent frigorifique), ainsi qu'à d'autres fins.

Les chiffres fournis des températures critiques, ainsi que des températures finales auxquelles doivent être refroidis les gaz soumis à la liquéfaction, montrent que le refroidissement exigé est important et qu'on ne le rencontre nulle part dans la nature (dans les conditions terrestres). Pour aboutir à un refroidissement si important, on utilise habituellement deux méthodes (séparément et concurremment) qui seront examinées plus loin.

La première de ces méthodes est basée sur l'utilisation de l'effet dit de Joule-Thomson.

§ 111. Effet Joule-Thomson

On a indiqué au ch. II que la détente d'un gaz parfait dans le vide ne s'accompagne pas d'une variation de température. La faible variation de température constatée par des mesures précises s'explique par le caractère *imparfait* des gaz. La modification suivante de l'expérience de détente des gaz proposée par Joule et Thomson permet d'aboutir à des sensibles variations de la température du gaz, en particulier de son refroidissement, dues à son caractère imparfait.

A une pression suffisamment grande et constante on oblige le gaz à traverser une paroi poreuse et calorifuge. La diffusion s'effectue donc de façon *adiabatique*.

La résistance hydrodynamique opposée par la paroi se traduit par une perte partielle de la pression du gaz, le gaz sortant de la paroi à une pression inférieure. Le gaz se détend donc ou, comme on dit en technique, *s'étrangle* par laminage. On appelle étrangleur tout dispositif opposant une résistance au passage du gaz. Dans des installations techniques on emploie souvent pour le refroidissement des gaz à la place de paroi poreuse des buses suffisamment étroites.

Pour que l'écoulement du gaz s'opère en *régime permanent*, c'est-à-dire à des pressions constantes de part et d'autre de l'étrangleur, il est nécessaire de se munir d'une pompe (d'un compresseur) qui maintiendrait ces pressions à des valeurs constantes. Ce compresseur développe un travail extérieur de compression du gaz qui est dépensé à surmonter la résistance de l'étrangleur. C'est en quoi l'étranglement (le laminage) diffère de la détente du gaz dans le vide, au cours de laquelle le travail extérieur est nul.

On montrera que pour un gaz réel (*non parfait*) l'effet Joule-Thomson, c'est-à-dire l'opération de laminage, doit s'accompagner en général d'une variation de sa température. Une détente analogue du gaz *parfait* ne se traduit par aucune variation de sa température.

Le phénomène de variation de la température du gaz dans sa détente adiabatique à travers un étrangleur d'une pression constante à une autre porte le nom d'effet Joule-Thomson.

La variation de la température du gaz réel sous l'effet Joule-Thomson s'explique par l'augmentation avec la détente de la distance séparant les molécules, et, par suite, un travail interne est accompli pour vaincre les attractions mutuelles des molécules. Ce travail entraîne une modification de l'énergie cinétique des molécules et donc celle de la température du gaz. Dans un gaz parfait, où les forces d'interaction des molécules sont nulles, l'effet Joule-Thomson ne joue pas.

L'effet quantitatif de la diffusion Joule-Thomson se caractérise par le coefficient différentiel de Joule-Thomson μ qui se définit par le rapport de la variation de la température du gaz ΔT à la variation de la pression Δp qui l'a provoquée:

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}.$$

Calculons le coefficient de Joule-Thomson en utilisant les relations thermodynamiques déduites auparavant. Ce calcul servira d'illustration utile de l'application de la thermodynamique à la solution de problèmes concrets. Mais avant de passer à ces calculs, analysons en détail la diffusion Joule-Thomson. A cet effet, schématisons un peu ce processus.

Supposons qu'une masse déterminée, 1 mole de gaz par exemple, traverse de gauche à droite une paroi poreuse L (fig. 137) placée dans un cylindre thermiquement isolé.

Soit V_1 le volume occupé par 1 mole de gaz entre la paroi L et le point M à gauche (voir fig. 137,*a*) et V_2 celui occupé par cette mole entre L et le point N à droite (voir fig. 137,*b*) après la traversée de la paroi, c'est-à-dire après la détente. Pour faire image, plaçons au point M le piston K_1 dont le déplacement vers la droite oblige le gaz à traverser la paroi sous une pression constante p_1. Après la traversée de la paroi, ce même gaz déplace un piston fictif

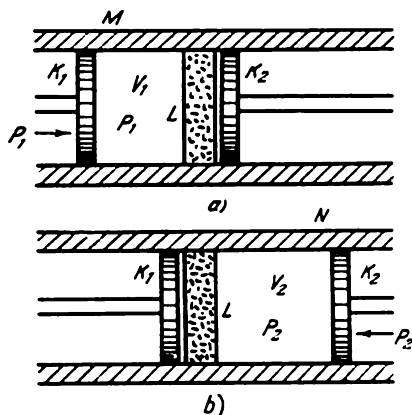


Fig. 137.

K_2 qui subit une contre-pression (également constante) p_2 jusqu'à la position N. Dans la réalité, la fonction des pistons K_1 et K_2 est remplie par le compresseur mentionné plus haut.

Calculons le travail extérieur accompli par le gaz. Au cours du déplacement du piston K_1 de la position M jusqu'à la paroi L le volume du gaz varie de V_1 à zéro. A pression constante, le travail développé est égal au produit de cette pression par la variation de volume. Le travail de déplacement d'une mole de gaz à gauche de la paroi est donc égal à $-p_1V_1$. Pour les mêmes raisons, le travail accompli par le gaz à droite de la paroi est p_2V_2. Le travail total des détentes de gaz ΔA est :

$$\Delta A = p_2V_2 - p_1V_1.$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, le travail accompli par le gaz doit être égal à la variation de son énergie interne affectée du signe contraire, puisque l'opération de détente est conduite de façon adiabatique, de sorte que $\Delta Q = 0$. Donc si U_1 et U_2 sont les énergies internes d'une mole de gaz avant et après la

détente, il vient

$$p_2V_2 - p_1V_1 = U_1 - U_2, \quad \text{ou} \quad U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2.$$

La fonction $U + pV = I$ est dénommée *fonction chaleur* ou *enthalpie* du gaz. C'est une fonction d'état qui joue dans une transformation isobarique le même rôle que l'énergie interne U dans une transformation adiabatique ou l'énergie libre F dans une transformation isotherme. La diffusion Joule-Thomson s'opère donc de façon que l'enthalpie du gaz demeure *constante* des deux côtés de la paroi (de l'étrangleur):

$$d(U + pV) = 0. \tag{111.1}$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne, ainsi que le produit pV *ne dépendent que de la température* (ils sont proportionnels à T); l'enthalpie $U + pV$ ne dépend donc que de la température. L'égalité des enthalpies du gaz parfait de part et d'autre de la paroi traduit également l'égalité des températures. Par conséquent, *pour un gaz parfait le coefficient de Joule-Thomson est égal à zéro.*

Pour un gaz réel, comme on le sait déja, l'énergie interne dépend non seulement de la température mais aussi du volume V occupé par le gaz [voir, par exemple, (85.10)]. L'égalité des enthalpies dans le cas des gaz réels ne signifie pas encore que les températures sont égales.

En effet, l'expérience montre que la plupart des gaz (azote, oxygène, gaz carbonique, etc.) au cours de l'étranglement s'effectuant à la température ambiante *se refroidissent.* Mais des gaz tels que l'hydrogène et l'hélium *s'échauffent* dans les mêmes conditions. Cela signifie que dans le premier cas le coefficient de Joule-Thomson $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$ est positif (pour $\Delta p < 0$ et $\Delta T < 0$) et dans le second, négatif.

Notons encore que l'effet Joule-Thomson est essentiellement irréversible et il s'accompagne donc d'un accroissement de l'entropie $dS > 0$.

Après toutes ces remarques il n'est pas difficile de calculer le coefficient de Joule-Thomson.

L'équation (111.1) peut être récrite sous la forme:

$$d(U + pV) = dU + p\,dV + V\,dp = 0,$$

mais $dU + p\,dV = T\,dS$; donc

$$T\,dS + V\,dp = 0. \tag{111.2}$$

Il faut maintenant exprimer la variation de l'entropie dS en fonction de la variation de la température dT et de la variation de la

pression dp. On l'a fait au ch. VI, où on a montré [voir (85.8)] que

$$dS = \frac{C_p\,dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Portant cette valeur de dS dans (111.2), il vient

$$C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + V\,dp = 0, \qquad (111.3)$$

d'où on tire le coefficient de Joule-Thomson qui nous intéresse:

$$\mu = \frac{dT}{dp} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1), \qquad (111.4)$$

où $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ est le coefficient de la dilatation du gaz.

Toutes les grandeurs entrant dans (111.4) peuvent être déterminées, si l'équation d'état du gaz est connue, et en tout cas elles peuvent être mesurées. Le coefficient μ peut donc être déterminé.

Il s'ensuit de l'équation (111.4) que le signe du coefficient μ dépend de la grandeur αT. Pour $\alpha T > 1$, le coefficient $\mu > 0$; pour $\alpha T < 1$, on a $\mu < 0$.

Pour des gaz parfaits

$$\alpha = 1/T \quad \text{et} \quad \mu = 0,$$

comme on s'en est convaincu plus haut.

Pour des gaz réels, μ peut être aussi bien positif que négatif. Plus encore, pour un même gaz, un domaine de températures μ peut être positif, tandis que dans un autre domaine il devient négatif. Autrement dit, il existe une température T_i caractéristique pour le gaz considérée, à laquelle le coefficient de Joule-Thomson *change de signe*. Cette température T_i est dite *température d'inversion*.

Si l'état du gaz est décrit par l'équation de Van der Waals, en utilisant (111.4), on peut facilement trouver la valeur numérique du coefficient de Joule-Thomson. Il faut pour cela calculer la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ entrant dans (111.4).

Ouvrant les parenthèses dans le premier membre de l'équation de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

il vient:

$$pV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - bp = RT.$$

En dérivant les deux membres de l'équation en T pour p = const, il vient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) = R.$$

En reportant au lieu de p sa valeur tirée de l'équation de Van der Waals $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV^3 (V-b)}{RTV^3 - 2a (V-b)^2},$$

d'où

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} \frac{2a (V-b)^2 - bRTV^2}{RTV^3 - 2a (V-b)^2} =$$

$$= \frac{1}{C_p} \frac{\frac{2a}{RT}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2 - b}{1 - \frac{2a}{RTV}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2}. \qquad (111.5)$$

Si la pression du gaz n'est pas trop élevée (de l'ordre de 100-200 atm), alors

$$\frac{b}{V} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{2a}{RTV} \ll 1,$$

et on peut les négliger dans (111.5) ; dans ce cas

$$\mu \approx \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \qquad (111.6)$$

Il s'ensuit aussitôt de cette formule que le coefficient de Joule-Thomson est positif tant que $\frac{2a}{RT} > b$, ou $T < \frac{2a}{bR}$. Pour $T > \frac{2a}{bR}$, le coefficient $\mu < 0$, c'est-à-dire que le gaz s'échauffe au cours du laminage.

Il devient évident que la température d'inversion T_i se détermine par l'égalité

$$T_i = 2a/bR. \qquad (111.7)$$

Confrontons (111.7) avec l'expression donnant la température critique

$$T_c = 8a/27bR,$$

et on obtient la relation simple suivante entre la température d'inversion et la température critique :

$$T_i = \frac{27}{4} T_c \approx 6{,}7 T_c.$$

Cette relation, obtenue pour une approximation très grossière, se confirme de façon assez satisfaisante par l'expérience. En tout

cas plus la température critique T_c est basse, plus basse est la température d'inversion T_i. Pour l'oxygène, par exemple, la température d'inversion est égale à 893 K ($T_c = 154{,}36$K). Pour l'hydrogène et l'hélium, la température d'inversion est respectivement de 204,6 et de 40 K (les températures critiques sont de 33 K et de 5,2 K).

Le fait que dans l'expérience posée par Joule et Thomson qui s'effectuait à la température ambiante l'hydrogène, en se détendant, s'échauffait, tandis que les autres gaz se refroidissaient ne signifie pas que l'hydrogène est doté d'une propriété particulière. Tout gaz manifestera la même propriété, si l'expérience est montée à une température dépassant sa température d'inversion. Comme on le verra plus loin, l'effet Joule-Thomson est utilisé précisément pour le refroidissement de l'hydrogène et de l'hélium au cours de leur liquéfaction.

Examinons maintenant la seconde méthode de refroidissement des gaz, également utilisée pour leur liquéfaction.

§ 112. Détente adiabatique du gaz avec accomplissement du travail extérieur

Au cours du laminage du gaz (effet Joule-Thomson), le refroidissement est réalisé aux dépens du travail *interne* accompli par le gaz pour vaincre les forces d'attraction mutuelles des molécules. Comme il est connu (voir § 48), le refroidissement du gaz a lieu également au cas où il se détend adiabatiquement en effectuant un travail *extérieur* (en soulevant un piston, par exemple). Cela s'ensuit immédiatement du premier principe de la thermodynamique

$$dQ = dU + p\,dV,$$

d'où l'on tire que pour une détente adiabatique ($dQ = 0$)

$$dU = -p\,dV.$$

Cela signifie que le gaz, en se détendant et en accomplissant en même temps un travail, diminue son énergie interne et, partant, sa température. Cela se confirme aussi bien pour le gaz parfait que pour le gaz réel. La raison du refroidissement du gaz au cours de l'accomplissement d'un travail extérieur, comme il a été indiqué au ch. II, est la diminution des vitesses des molécules avec les chocs contre le piston qui s'en éloigne et auquel elles transmettent une partie de leur énergie cinétique.

En général, le refroidissement dans une détente adiabatique s'accompagnant de la production d'un travail extérieur doit être plus efficace que le laminage, parce que la détente adiabatique est une opération réversible (ou, tout au moins, pouvant l'être), tan-

dis que l'effet Joule-Thomson est un phénomène irréversible. On sait déjà que la réversibilité des phénomènes dans une machine assure un rendement important. Il est vrai que cette déduction se rapporte à une machine transformant la chaleur en travail mécanique et non pas à une machine frigorifique. Mais tout ce qui a été dit à propos du rendement de la machine thermique s'applique aussi entièrement à des machines frigorifiques qui peuvent être prises pour des installations inverses des moteurs thermiques.

Rappelons que dans une machine frigorifique la chaleur est soustraite au corps froid et transmise au corps plus chaud. Dans cette opération on dépense un travail mécanique aux dépens duquel s'effectue le transfert de la chaleur du corps froid au corps chaud. L'opération, comme on le sait, ne peut se réaliser de façon spontanée. C'est le milieu environnant qui sert de corps « chaud » pour la machine frigorifique, tandis que pour la machine thermique ce milieu joue le rôle de condenseur. C'est à ce milieu qu'est transmise la chaleur du corps qui doit être refroidi.

La machine frigorifique est donc un moteur à cycle parcouru à l'envers. Le rendement de la machine frigorifique est le rapport de la quantité de chaleur Q enlevée au corps refroidi au travail dépensé A :

$$\varepsilon = Q/A.$$

Appliqué aux réfrigérateurs, il porte le nom de *coefficient d'amplification* ou *coefficient d'effet frigorifique*. Il est facile de montrer que pour une machine frigorifique parcourant le cycle de Carnot le coefficient d'effet frigorifique est égal à

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

où T_1 est la température du corps à refroidir et T_2 la température du corps auquel est transmise la chaleur. Le coefficient d'effet frigorifique peut, évidemment, dépasser l'unité. La meilleure machine est celle qui, pour une quantité de chaleur prélevée au corps refroidi, dépense le travail le moins grand.

De même que dans une machine thermique dont l'objectif — la production d'un travail — est atteint par une détente du gaz, l'objectif d'une machine frigorifique — le refroidissement — est également atteint par une détente (adiabatique) du gaz. Aussi la partie essentielle de cette machine est-elle celle où s'effectue la détente du gaz. Elle porte le nom de *détendeur*. Sa conception peut être des plus diverses.

Pour que le gaz puisse être soumis à une détente (dans le détendeur), il doit être au préalable comprimé par un compresseur. Le travail accompli par le compresseur est justement celui grâce auquel devient possible le transfert de chaleur du corps froid au corps

chaud. Mais en se comprimant, le gaz s'échauffe, ce qui évidemment diminue l'efficacité du refroidissement subséquent au cours de la détente. Aussi la chaleur dégagée au cours de la compression est-elle évacuée (par exemple, par une circulation d'eau), de sorte que l'opération de compression peut être considérée comme isotherme.

Sous l'angle de la thermodynamique, l'essence du travail de la machine frigorifique considérée, qui utilise la détente adiabatique du gaz, ressort le plus clairement du diagramme de dépendance de l'entropie de la température. La figure 138 nous montre un tel diagramme où l'on voit la dépendance de l'entropie du gaz S de la température T à pression constante pour deux pressions différentes, pour une haute pression p_1 et pour une basse pression p_2.

On constate facilement que les courbes traduisent de façon correcte les particularités de l'entropie en caractérisant le degré du désordre. Il est clair que le désordre (et par suite l'entropie) est d'autant plus grand que la température est élevée, et il s'atténue avec l'accroissement de la pression. C'est ce que traduit le graphique de la figure 138.

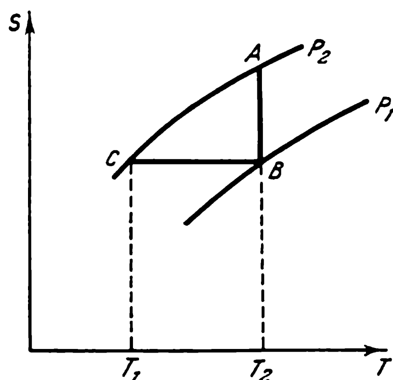


Fig. 138.

La compression isotherme de la pression p_2 à la pression p_1 est représentée sur la figure 138 par la droite verticale AB (l'entropie diminue). A la détente adiabatique réversible de la pression p_1 à la pression p_2 correspond la droite horizontale BC, l'entropie restant alors constante. On voit sur la figure 138 que la détente s'accompagne d'un abaissement de la température de T_2 à T_1. Cela signifie que l'accroissement de l'entropie, dû à la détente, est en quelque sorte compensé par sa diminution au cours du refroidissement.

Le refroidissement du gaz avec sa détente dans un détendeur qu'on vient d'examiner est utilisé, de même que l'effet Joule-Thomson, pour l'abaissement de la température des gaz aux températures critiques basses avant l'opération de liquéfaction. Généralement la détente dans un détendeur n'est employée que pour le refroidissement préalable des gaz liquéfiés jusqu'à la température la plus basse possible (pour le moins inférieure à la température critique). Quant à la liquéfaction, elle est réalisée par le laminage du gaz déjà refroidi. On peut évidemment liquéfier le gaz dans le détendeur même, sans recourir au laminage, mais à de très basses températures de liquéfaction des gaz les conditions de l'utilisation du détendeur

s'avèrent difficiles. C'est pourquoi dans les machines recourant à la méthode de la détente adiabatique dans les détendeurs cette dernière est associée à la méthode de laminage.

Voyons maintenant quelques exemples de machines utilisant les méthodes décrites de refroidissement, la méthode de Joule-Thomson et la méthode de détente adiabatique avec accomplissement d'un travail extérieur.

§ 113. Liquéfaction des gaz par l'effet Joule-Thomson (méthode de Linde)

Dans la première machine destinée à liquéfier les gaz (de l'air) à l'échelle industrielle (Linde et Hampson) le refroidissement des gaz au-dessous de la température critique et leur liquéfaction ultérieure s'effectuaient par le procédé de laminage. Actuellement on emploie à cette fin des appareils où la détente s'effectue dans des détendeurs. Mais on commencera tout de même par exposer le schéma de la machine de Linde, parce que, à côté de l'effet Joule-Thomson, on y fait appel à un principe de construction important, celui de l'*échangeur de chaleur à contre-courant*, employé sous une forme ou une autre dans toutes les machines de liquéfaction modernes.

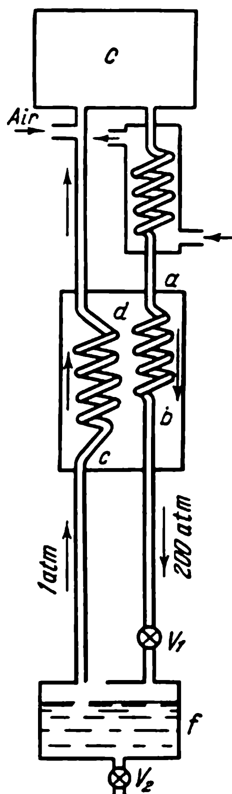


Fig. 139.

Le schéma de la machine de Linde est donné à la figure 139.

L'air arrive dans le compresseur C où il est comprimé jusqu'à 200 atmosphères. Il traverse ensuite un serpentin refroidi par de l'eau courante, en y abandonnant la chaleur dégagée au cours de la compression. Ainsi, le gaz comprimé continue à cheminer vers la liquéfaction à la température qu'il avait avant la compression. Ce gaz traverse ensuite le serpentin ab et se dirige vers une vanne à étranglement (un robinet) V_1 et débouche dans le récepteur f en se détendant jusqu'à la pression de 1 atmosphère. Au cours de cette détente le gaz se refroidit quelque peu, mais sans toutefois se liquéfier.

Le gaz refroidi mais non liquéfié retourne ensuite dans le compresseur en passant par le serpentin cd. Les deux serpentins, ab et cd, sont disposés de manière qu'il y ait entre eux, ainsi qu'entre les portions de gaz qui les traversent, un contact thermique. Grâce

à cette disposition, le gaz détendu et refroidi refroidit à son tour la portion de gaz comprimé qui va à son encontre et qui doit encore se détendre en passant par la vanne V_1. On a ainsi décrit la méthode d'échange de chaleur à contre-courant. Il est évident que la seconde portion de gaz atteindra la vanne de détente V_1 à une température plus basse que la première portion et qu'après le laminage la température s'abaissera davantage. En traversant à son tour l'échangeur de chaleur, ce gaz, déjà deux fois refroidi, absorbera de nouveau de la chaleur enlevée à la nouvelle portion de gaz comprimé, etc. Ainsi donc, vers la vanne arrivera un gaz de plus en plus froid. Quelque temps après la mise en marche de la machine, le refroidissement graduel du gaz par des contre-courants froids conduira à ce que durant l'un des laminages le gaz commencera à se liquéfier et à s'accumuler dans le récepteur *f*, d'où il pourra se déverser par la vanne V_2 dans le vase de Dewar.

Dans une machine fonctionnant en régime permanent, on observe en ses différents endroits les températures suivantes : à l'entrée du serpentin *ab* la température de 293 K (température ambiante) ; à la sortie de ce serpentin 170 K ; après le laminage 80 K, à l'entrée du serpentin *cd* (au point *c*) 80 K ; à la sortie de ce dernier, la température ambiante. La pression en amont de la vanne d'étranglement est de 200 atmosphères et après le laminage de 1 atmosphère.

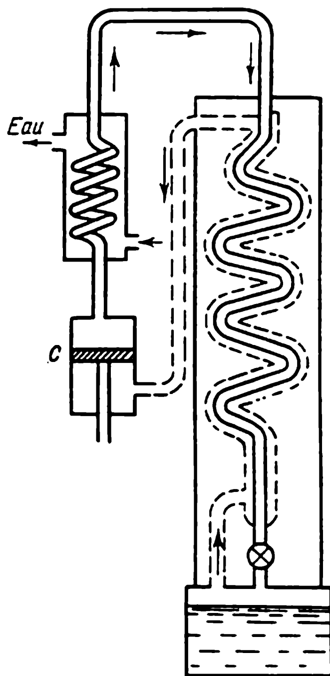


Fig. 140.

L'installation comprenant les deux serpentins *ab* et *cd* dans laquelle s'effectue le refroidissement du gaz par le contre-courant est appelée *échangeur de chaleur*. Dans la machine de Linde l'échangeur de chaleur est réalisé en forme de tubes engagés l'un dans l'autre et auxquels on a donné la forme d'un serpentin. Le gaz sous haute pression est amené par le tube intérieur (fig. 140). Le contre-courant du gaz refroidi passe par le tube extérieur, baignant le tube intérieur et refroidissant ainsi le gaz qui y circule.

Le procédé de contre-courant décrit est utilisé dans toutes les machines frigorifiques, bien que la construction des échangeurs de chaleur ait subi des modifications sensibles. Dans les installations modernes, les échangeurs assurent un meilleur échange de chaleur

et permettent, en plus, l'évacuation des impuretés des gaz liquéfiés.

Sur les schémas donnés dans cet ouvrage on représentera les échangeurs par des serpentins disposés côte à côte, où en trait gras sont figurés les tubes par lesquels circule le gaz sous haute pression et en trait fin les tubes servant au passage du gaz sous basse pression.

Comme il a déjà été mentionné, actuellement on utilise rarement les machines fonctionnant suivant le procédé de Linde. Toutefois, pour la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium ce type de machines, dont l'action est basée sur l'effet Joule-Thomson, est toujours employé. A titre d'exemple on va décrire ici le schéma de la machine destinée à la liquéfaction de l'hélium.

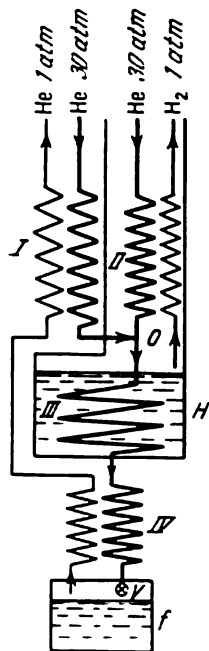


Fig. 141.

Etant donné que la température d'inversion T_i de l'effet Joule-Thomson pour l'hélium est très basse (environ 50 K), il faut, au préalable, soumettre ce gaz à un refroidissement jusqu'à une température inférieure à T_i. Dans l'appareil décrit, l'hélium est refroidi par de l'hydrogène jusqu'à la température de 14,5 K. Le principe de fonctionnement de l'appareil est visualisé à la figure 141.

L'hélium, comprimé par un compresseur jusqu'à la pression de 30 atmosphères, est introduit dans l'appareil par deux tubes réunis au point *O*. Ces deux tubes appartiennent à deux échangeurs de chaleur *I* et *II*. Dans l'échangeur *I* l'hélium se refroidit par le contre-courant de l'hélium gazeux qui s'évapore du récepteur *f* et qui a déjà traversé l'échangeur de chaleur IV. Dans l'échangeur de chaleur *II* la seconde portion du gaz comprimé est refroidie par le contre-courant d'hydrogène gazeux s'évaporant du réservoir *H* contenant de l'hydrogène liquide.

Une fois réunis au point *O*, les deux courants se dirigent vers le serpentin *III* baignant dans l'hydrogène liquide *H*, où ils acquièrent sa température (14,5 K). Après avoir traversé le serpentin *III*, l'hélium arrive dans l'échangeur de chaleur *IV*, où il est de nouveau refroidi par l'hélium s'évaporant du récepteur jusqu'à la température de 5,8 K. A cette température l'hélium est soumis à un laminage à travers la vanne *V*, à la sortie de laquelle il se liquéfie.

Tout l'appareil est placé dans une enveloppe sous vide assurant un bon calorifugeage.

Les chiffres de températures cités plus haut pour les différents endroits de l'installation se rapportent évidemment à un régime

établi de travail. Au cours de la mise en vitesse de la machine, la température de l'hélium avant le laminage est supérieure à 5,8 K (mais évidemment inférieure à 14,5 K), car en ce moment on n'a pas encore dans le récepteur de l'hélium liquide. Le rendement de l'appareil est d'environ 10 litres d'hélium liquide par heure, ce qui est un chiffre assez important.

§ 114. Liquéfaction des gaz par la méthode de détente adiabatique dans les détendeurs (procédé de Claude)

L'utilisation des détendeurs, dans lesquels le gaz se refroidit en se détendant et en accomplissant un travail extérieur, élève, comme on l'a déjà vu, l'efficacité des appareils de liquéfaction. Dans les appareils destinés à la liquéfaction de l'hélium, l'utilisation de la détente dans les détendeurs permet, en plus, de se passer du refroidissement préalable du gaz par de l'hydrogène liquide, qui est une substance facilement inflammable et explosible. Ces deux facteurs ont amené à une grande extension des appareils à détendeur.

L'appareil de ce type a été monté pour la première fois par Claude (1902) pour la liquéfaction de l'air. Le schéma de l'appareil est donné à la figure 142.

Le gaz subit une compression isotherme dans un compresseur C, d'où il est dirigé vers l'échangeur de chaleur E_1. Il y est divisé en deux courants (au point O). Le premier courant est envoyé par l'échangeur de chaleur E_2 vers la vanne de laminage, où il est soumis à un laminage avec refroidissement par effet Joule-Thomson; le second courant (qui véhicule 80 % du gaz) va au détendeur, où il se détend, en accomplissant un travail, et aux dépens duquel il se refroidit. Du détendeur le gaz refroidi retourne dans l'échangeur de chaleur E_1, en refroidissant la nouvelle portion de gaz comprimé circulant en contre-courant. Il s'y joint au point O' le gaz déjà refroidi par laminage. Mais au préalable ce gaz a refroidi, en passant par l'échangeur de chaleur E_2, le contre-courant gazeux.

La description sommaire de l'appareil montre que le refroidissement dans le détendeur est utilisé pour le refroidissement préalable avant l'opération de laminage.

Dans le premier appareil de Claude le détendeur était constitué par une machine à piston. Le travail qu'y accomplit le gaz comprimé peut servir à la réduction du travail du compresseur, à la lubrification forcée de l'appareil, etc.

Les conditions caractérisant l'appareil de Claude (pour la liquéfaction de l'air) sont à peu près les suivantes: pression à la sortie du compresseur 40 atmosphères, température à l'entrée du détendeur (c'est-à-dire après le refroidissement dans l'échangeur de chaleur E_1) 200 K; température après la détente dans le détendeur 110 K à la pression de 1 atmosphère.

Il existe un grand nombre de modèles d'appareils de Claude pour la liquéfaction de l'air. L'appareil présentant un intérêt particulier est celui de P. L. Kapitsa dans lequel le détendeur à piston est remplacé par une turbine (*turbodépresseur*). Une autre particularité de l'appareil est la basse pression sous laquelle le gaz entre dans le

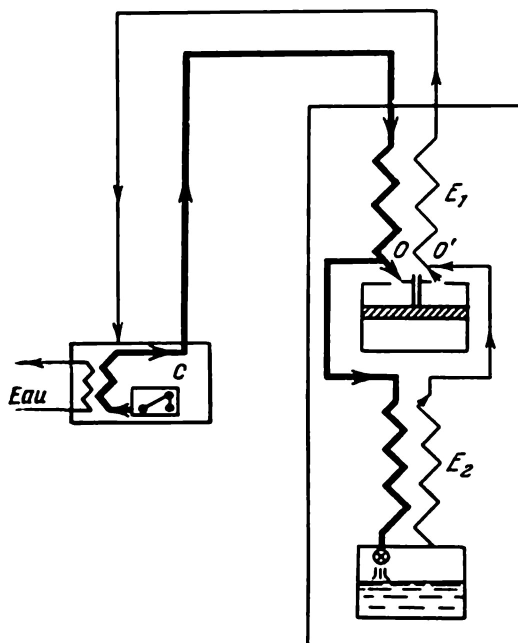


Fig. 142.

détendeur. Elle n'est que de 6,5 atmosphères. Par contre, dans cet appareil presque tout le gaz (et non pas 80 % comme dans l'appareil de Claude) passe par le détendeur. La détente dans le turbodépresseur permet de refroidir le gaz jusqu'à 86 K ainsi que de liquéfier la partie du gaz ayant échappé au détendeur. Le liquide obtenu se trouve sous une pression élevée et est soumis au laminage par une vanne appropriée qui abaisse sa pression.

La détente dans les détendeurs (exclusivement à pistons) est également utilisée dans des appareils servant à la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium. Le premier appareil à détendeur destiné à la liquéfaction de l'hélium a également été construit par P. L. Kapitsa (1934). Il prévoyait un refroidissement préalable de l'hélium non pas par de l'hydrogène liquide, mais par de l'*azote liquide*. Le refroidissement supplémentaire était créé par la détente dans le détendeur. Quant à la liquéfaction, elle était réalisée par laminage.

L'utilisation des détendeurs dans les appareils de liquéfaction de l'hélium posait un problème ardu de lubrification, car aux basses températures régnant dans ces appareils toutes les substances lubrifiantes durcissent. Dans le détendeur de P. L. Kapitsa c'est l'hélium lui-même qui est utilisé comme substance lubrifiante et pour lui permettre de s'écouler, entre le cylindre et le piston un jeu, d'environ 0,05 mm, est maintenu. Par la suite, Collins (1947) a construit un appareil à détendeur pour la liquéfaction de l'hélium en améliorant le détendeur de P. L. Kapitsa (le jeu dans le détendeur de Collins ne dépasse pas 10 μ). L'appareil de Collins est muni d'un détendeur à deux étages et peut fonctionner sans refroidissement préalable de l'hélium. Le rendement de l'appareil est relativement élevé, allant jusqu'à 10 litres par heure, et avec le refroidissement préalable par de l'azote liquide, jusqu'à 30 litres par heure.

§ 115. Quelques propriétés des gaz liquéfiés

Les gaz liquéfiés dont on a parlé ci-dessus, l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et l'hélium, permettent d'obtenir des basses températures dans l'intervalle de températures allant des températures d'ébullition à la pression atmosphérique jusqu'aux températures de leur solidification, qui peut être atteinte en pompant les vapeurs au-dessus de ces substances (à l'exception de l'hélium qui ne peut être congelé à aucun refroidissement). A l'état solide, ces gaz ne peuvent être utilisés comme agents frigorifiques, car il est difficile de réaliser un bon contact thermique entre ces substances et les corps devant être refroidis.

On a fourni au tableau 18 les données montrant les intervalles

Tableau 18

Paramètres thermodynamiques de quelques gaz liquéfiés

	N_2	O_2	H_2	^4He
Température d'ébullition sous pression de 1 atm, K	77,32	90,12	20,39	4,21
Température de solidification, K	63,14	54,36	14,04	ne se solidifie pas
Tension de vapeur à la température de solidification, millibar	129	1,50	75,8	—
Densité à la température d'ébullition, 1 atm, kg/m³	800	1150	71	125
Chaleur d'évaporation à la température d'ébullition, 1 atm, kJ/kg	200	212,8	456,2	23
Densité à l'état solide, kg/m³	1026	1425	80	—

de températures couverts par ces gaz liquéfiés. On y trouve également quelques autres données sur ces gaz. Il s'ensuit du tableau que les gaz liquéfiés permettent d'obtenir directement des basses températures dans les intervalles suivants:

63,14-77,32 K — azote liquide,
54,36-90,12 K — oxygène liquide,
14,04-20,39 K — hydrogène liquide,
0,7-4,21 K — hélium liquide (0,7 K est la température la plus basse atteinte par pompage des vapeurs de l'hélium liquide ^{4}He).

A l'aide de ces gaz liquéfiés on peut obtenir toutes les températures intermédiaires, bien que cela exige l'utilisation d'appareils appropriés, souvent fort complexes.

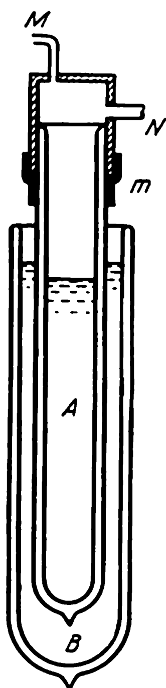


Fig. 143.

Ces appareils utilisés pour des études menées dans l'intervalle des températures mentionnées plus haut, comme pour des températures qui sortent de ces intervalles, sont dénommés *cryostats*. Ils permettent d'obtenir toute basse température voulue en la maintenant constante au cours des études. Ils sont également munis de divers thermomètres pour le repérage des températures.

Sur la figure 143 est représenté un des plus simples cryostats servant aux études dans le domaine des températures d'hélium.

Il est constitué de deux vases de Dewar engagés l'un dans l'autre, le vase intérieur *A* et le vase extérieur *B*. Le premier de ces vases est rempli d'hélium liquide, le second d'azote liquide. Une telle « enveloppe d'azote » est nécessaire pour préserver l'appareil de l'apport de chaleur de l'extérieur, ce qui permet de ralentir l'évaporation et de prolonger ainsi la « durée de service » de l'hélium liquide introduit. Le vase intérieur est clos sous vide par un couvercle (l'adhésion est assurée par un joint en caoutchouc *m* entourant le vase et le couvercle). Le tube *N* dans le couvercle est utilisé pour le pompage des vapeurs d'hélium, ce qui permet de faire varier sa température. En maintenant constante la tension des vapeurs (au moyen d'un dispositif spécial situé à l'extérieur du cryostat et non montré sur la figure), on peut maintenir également constante la température du liquide. Un manomètre (également non figuré), joint au cryostat par la tubulure *M*, permet de mesurer la tension des vapeurs, d'après laquelle on détermine la température du liquide. Le corps à étudier, placé dans l'hélium liquide, est fixé au couvercle au moyen de tubes à parois fines confectionnés en matériau de mauvaise conductibilité thermique.

§ 116. Températures superbasses

Les données fournies au tableau 18 montrent que les gaz liquéfiés permettent d'obtenir des températures allant jusqu'à 4,21 K (hélium liquide).

Si l'on oblige l'hélium liquide à bouillir sous une pression abaissée (il faut pour cela procéder au pompage des vapeurs au-dessus de l'hélium), sa température peut alors être abaissée jusqu'à environ 1 K. La température record obtenue de cette façon est égale à 0,69 K. L'abaissement plus poussé de la température de l'hélium liquide par pompage de ses vapeurs s'avère pratiquement impossible, vu que la tension des vapeurs dans ce domaine des températures devient très faible. Si à 0,7 K la tension des vapeurs de l'hélium est égale à $2,2 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure, à 0,5 K elle devient de

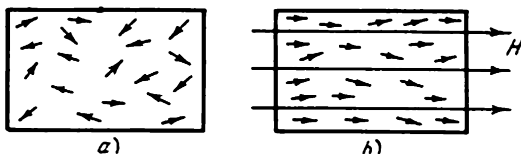


Fig. 144.

$1,6 \cdot 10^{-5}$ et à 0,3 K de $3,2 \cdot 10^{-10}$ mm de mercure. Si l'on tient compte de la facilité avec laquelle s'évapore l'hélium liquide (la chaleur d'évaporation étant de 23 kJ/kg), on comprend que les pompes ne parviennent pas à aspirer les vapeurs jusqu'à des pressions aussi petites.

Aussi pour obtenir les températures encore plus basses (dites superbasses) recourt-on à un autre procédé, celui de *refroidissement magnétique* (démagnétisation adiabatique). Son essence est facile à saisir en recourant au second principe de la thermodynamique.

En qualité d'agent frigorifique on utilise des substances particulières qui sont les sels dits paramagnétiques. Ce sont des composés chimiques complexes dont l'exemple nous est fourni par le sel de $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (alun de fer et d'ammonium hydraté). Ces substances sont remarquables par le fait que chacune de leurs molécules est dotée d'un moment magnétique, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme de petits aimants permanents. Dans des conditions ordinaires, c'est-à-dire en l'absence de champ magnétique, ces aimants microscopiques s'orientent de façon désordonnée en raison des agitations thermiques dont sont animées les molécules du sel (fig. 144, *a*). A ce désordre magnétique, comme au désordre thermique, est liée une entropie déterminée.

Si la substance paramagnétique est placée dans un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à aligner en moyenne leur axe dans la direction du champ et un certain ordre s'établit dans leur disposition (fig. 144, *b*). Ce phénomène est appelé aimantation. L'application d'un champ magnétique conduit donc à une diminution du désordre (magnétique). Et, par suite, il en résulte une diminution de l'entropie qui lui est liée.

Supposons maintenant que la substance paramagnétique s'aimante dans des *conditions adiabatiques* (de façon réversible). Comme on le sait, l'entropie demeure dans ce cas constante. Mais comme la partie magnétique de l'entropie diminue avec l'aimantation, la partie thermique de l'entropie doit en conséquence augmenter, c'est-à-dire que la température doit monter. Et inversement, si un échantillon préalablement magnétisé est démagnétisé *adiabatiquement*, il doit se refroidir: l'accroissement du désordre magnétique dû à le démagnétisation, et donc de l'entropie qui lui est liée, doit se compenser par une diminution de la partie thermique de l'entropie, ce qui a lieu précisément au cours du refroidissement. Dans le procédé magnétique la démagnétisation joue le même rôle que l'expansion du gaz au cours de son refroidissement.

L'expérience de refroidissement magnétique est réalisée de la façon suivante: on refroidit d'abord le sel paramagnétique à l'aide de l'hélium liquide jusqu'à la plus basse température possible. Ensuite, en conservant le contact du sel avec l'hélium liquide, on l'aimante dans un champ magnétique d'intensité maximale. La chaleur dégagée est absorbée par l'hélium liquide, de sorte que la magnétisation s'effectue dans des conditions isothermes. On sépare ensuite le sel de l'hélium liquide et on le démagnétise (adiabatiquement) en l'éloignant du champ magnétique. Le sel est ainsi refroidi. Ce procédé permet d'obtenir des basses températures record, de l'ordre de cent millièmes de degré.

Le sel refroidi par ce procédé est utilisé pour le refroidissement d'autres corps faisant l'objet d'études. Il existe des méthodes variées permettant de réaliser le contact de l'échantillon étudié avec le sel ainsi refroidi.

§ 117. Propriétés de la substance aux basses températures

Aux basses températures, quand l'intensité des agitations thermiques se trouve réduite, il doit évidemment s'observer des variations essentielles dans les propriétés de la substance. Mais avant d'aborder l'étude de ces variations, il faut établir les températures qui doivent être considérées comme basses. Il est aisé de constater que suivant les substances, de même que suivant les propriétés de ses substances, le critère de température « basse » est différent. Ainsi, par exemple, s'il s'agit des propriétés des liquides, il n'y a

pas de raison de parler des températures inférieures à leur température de solidification T_{sol} (voir plus loin pour le cas particulier de l'hélium liquide). Pour l'eau, par exemple, la température ambiante est considérée comme suffisamment basse, car le rapport de cette température à la température de solidification T_{sol} diffère peu de l'unité.

On ne peut décrire ici en détail toutes les particularités de comportement des substances aux basses températures. Aussi limitons-nous à quelques remarques générales sur les phénomènes se déroulant aux basses températures, ainsi que sur les propriétés de différentes classes de substances à ces températures.

Aux températures les plus basses, obtenues à l'aide de l'hélium liquide (température de l'hélium liquide) et, à plus forte raison, par démagnétisation adiabatique, les agitations thermiques deviennent si affaiblies qu'elles ne jouent dans nombre de cas presque aucun rôle. Grâce à quoi se révèlent les interactions complexes des atomes et des molécules dues à leur structure et qui, à des températures plus élevées, sont estompées par l'influence des agitations thermiques. Mais vu que les atomes et les molécules sont constitués de particules qui, aux températures proches du zéro absolu, sont régies par des lois de la mécanique quantique, les manifestations des effets quantiques deviennent déjà sensibles, certains phénomènes acquérant des caractères purement quantiques. L'un de ces phénomènes sera abordé à la fin de ce chapitre.

Les gaz aux basses températures. Aux températures et pressions ordinaires, les gaz peuvent être considérés, avec une grande approximation, comme parfaits. Cela signifie que les molécules gazeuses se conduisent alors comme si elles n'entraient pas en interaction mutuelle, chaque molécule ne possédant ainsi que l'énergie cinétique des agitations thermiques.

Or en réalité il y a toujours une interaction des particules, et les molécules gazeuses possèdent en fait non seulement une énergie cinétique mais également une énergie potentielle due aux forces d'interaction mutuelle et qui est fonction des distances réciproques. A des hautes températures, quand l'énergie cinétique des molécules est grande, on peut négliger l'énergie potentielle devant l'énergie cinétique et considérer le gaz comme parfait. Aux basses températures le rôle relatif de l'énergie potentielle s'accroît, ce qui se traduit par l'écart des propriétés des gaz réels de celles du gaz parfait.

Le principe des états correspondants (§ 70), qui se base sur l'équation réduite de Van der Waals

$$\left(\pi+\frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\theta,$$

permet aussitôt de déterminer si la température considérée est haute ou basse pour telle ou telle substance. Les températures basses sont

évidemment celles pour lesquelles $\theta = T/T_c$ est voisin de l'unité ou lui est inférieur.

Ainsi, par exemple, pour les vapeurs d'eau ($T_c = 647{,}1$ K) la température ambiante ($T = 290$ K) est une température très basse, car

$$\frac{T}{T_c} = \frac{290}{647{,}1} = 0{,}45.$$

Elle est également basse pour le xénon ($T_c = 289{,}1$ K):

$$\frac{T}{T_c} = \frac{290}{289{,}1} \approx 1.$$

Pour l'oxygène ($T_c = 154{,}2$ K), la température ambiante est déjà une température élevée, car θ est bien supérieur à l'unité:

$$\frac{T}{T_c} = \frac{290}{154{,}2} = 1{,}88.$$

La complexité des forces d'interaction des molécules gazeuses rend l'équation de Van der Waals moins précise aux basses températures. Comme il a été indiqué au chapitre V, aux températures voisines ou inférieures de la température critique l'équation se conformant le plus à l'expérience est l'équation d'état développée en série (pour une mole)

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right), \tag{117.1}$$

dans laquelle les forces d'interaction sont traduites par les *coefficients viriels* B, C, etc. dépendant de la température.

Le premier terme correspond à l'absence de forces d'interaction: si l'on s'y limite, on obtient alors, comme il s'ensuit de l'équation (117.1), l'équation d'état d'un gaz parfait. Le second coefficient viriel B traduit les interactions auxquelles participent deux molécules allant l'une à l'encontre de l'autre (*interaction molécule-molécule*), le troisième terme traduit l'interaction liée au rapprochement simultané de trois particules, etc.

Si la pression n'est pas trop élevée, seul intervient le second terme de la série, c'est-à-dire le second coefficient viriel, car la probabilité de la rencontre (de la collision) de trois particules (sans parler de quatre particules et davantage) ne devient sensible que pour des grandes densités du gaz. Un calcul précis du second coefficient viriel ne peut être effectué qu'en tenant compte de la structure des atomes et des lois quantiques.

Comme il a été mentionné au ch. V, pour des approximations déterminées, l'équation (117.1) se transforme en l'équation de Van der Waals.

Aux températures les plus basses, seules deux substances, l'hydrogène et l'hélium, peuvent se trouver à l'état gazeux présentant une pression appréciable. Tous les autres gaz à des températures beaucoup plus élevées se solidifient et la tension de leurs vapeurs devient infiniment petite. Mais pour les deux gaz mentionnés, aux températures très basses on observe de sensibles effets quantiques. Rigoureusement parlant, les basses températures critiques de l'hydrogène et de l'hélium sont déjà des corollaires quantiques.

Les liquides aux basses températures. Le domaine de l'état liquide est limité par le point critique du côté des hautes températures et par le point de congélation du côté des basses températures (ce dernier est fonction de la pression, voir ch. IX). Les variations des propriétés des liquides avec le passage aux basses températures (voisines du point de congélation) se réduisent à l'accroissement du coefficient de tension superficielle et à une forte augmentation du coefficient de frottement interne. Pour certaines substances, l'accroissement de la viscosité conduit à ce que le liquide acquiert certains caractères du corps solide et avant tout devient capable de conserver non seulement son volume mais également sa forme.

Comme il a déjà été indiqué, aux plus basses températures on observe certains phénomènes typiquement quantiques, qui ne peuvent s'interpréter comme le résultat d'une transformation graduelle des propriétés de la substance avec l'abaissement de la température. Ces phénomènes apparaissent brusquement à une température bien déterminée et n'ont pas d'analogues à des températures élevées. Il s'agit des phénomènes de supraconductivité et de superfluidité. Le premier de ces phénomènes consiste dans la perte brusque de la résistance électrique des métaux et s'observe pour un grand nombre de métaux purs et des alliages. Le second ne s'observe que pour une seule substance dans la nature, l'hélium liquide.

On examinera dans le paragraphe suivant cette propriété singulière de l'hélium liquide, ainsi que les phénomènes qui s'y rapportent.

§ 118. Hélium liquide

L'hélium liquide est remarquable avant tout par le fait que c'est le liquide le plus froid dans la nature. L'hélium banal (^{4}He), composé d'atomes de poids atomique 4, possède une température critique égale à 5,25 K. Il ne peut donc se trouver à l'état liquide qu'à une température inférieure à cette dernière. Sous une pression de 1 atmosphère, il bout à 4,21 K. Un isotope très rare de l'hélium, de poids atomique 3 (^{3}He), possède la température critique encore plus basse. Elle est égale à 3,35 K, et sous la pression de ses vapeurs, égale à 1 atmosphère, l'hélium ^{3}He liquide bout à 3,195 K.

Toutes les autres substances passent à l'état solide à des températures bien plus élevées. Quant à l'hélium liquide, il ne durcit pas

même à des températures bien plus proches du zéro absolu. Tout témoigne de ce qu'au zéro absolu l'état normal de l'hélium est l'état liquide. Cela ne signifie toutefois pas que l'hélium n'a pas d'état solide. Il ne peut passer à cet état que sous une pression élevée qui est d'autant plus grande que la température est haute. Même au zéro absolu la cristallisation de l'hélium exigerait une pression de 25,27 atmosphères.

La caractéristique la plus importante de l'hélium liquide est l'existence de ses deux modifications qui se transforment l'une dans l'autre à 2,186 K (à cette température la transition s'effectue à la pression de vapeurs de une atmosphère ; sous une pression plus grande, la température de transition est plus basse). Ces deux modifications sont désignées par He I et He II. Le point de transition de He I —

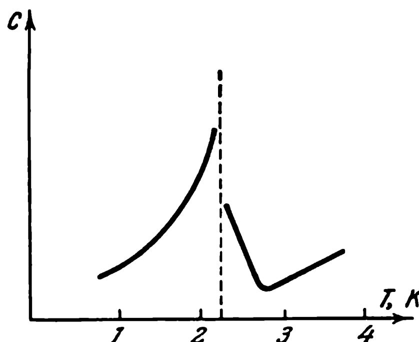


Fig. 145.

He II est habituellement appelé point λ. Cette dénomination a été adoptée à cause de la forme de la courbe de dépendance de la capacité calorifique de l'hélium liquide de la température, qui rappelle la lettre grecque λ (fig. 145). Le bond de la capacité calorifique au point de transition est un trait caractéristique de cette transition, qui distingue cette dernière des transformations telles que la vaporisation ou la fusion qui ne s'accompagnent pas de bond de capacité calorifique, mais au cours desquelles se dégage une chaleur latente (voir ch. IX). La transition de He I en He II s'effectue sans dégagement ou absorption de chaleur latente.

L'hélium liquide He I, c'est-à-dire l'hélium liquide d'au-dessus du point λ, possède les propriétés normales des gaz liquéfiés, abstraction faite de sa température très basse. Par son aspect extérieur, c'est un liquide incolore qui bout à gros bouillons. La densité de l'hélium liquide est d'environ 0,12 g/cm³. La modification de basse température de He II liquide diffère radicalement par ses propriétés de He I liquide, ainsi que de tous les autres liquides dans la nature.

Même par son aspect extérieur He II diffère de façon manifeste de He I, car aussitôt que la température baisse au-dessous du point λ on voit cesser le bouillonnement violent et la formation de bulles. La raison de ces phénomènes sera expliquée plus loin.

Hélium II liquide. Superfluidité. La caractéristique la plus frappante de l'hélium II liquide est sa superfluidité. Cette propriété, qu'aucune autre substance (sans exclure l'isotope léger de l'hélium) ne possède, consiste dans ce que l'hélium II liquide, en s'écoulant à travers des tubes capillaires, des fentes étroites, etc., n'éprouve aucun frottement. L'écoulement de He II s'effectue comme si sa viscosité était nulle (P. L. Kapitsa, 1940).

Comme on le sait, la viscosité (le frottement interne) est liée au transfert de la quantité de mouvement (de l'impulsion) d'une couche à l'autre d'un gaz ou d'un liquide qui se déplace. Ce transfert s'effectue au cours de la collision des molécules animées d'agitations thermiques dans un liquide ou un gaz se déplaçant en bloc de façon ordonnée.

L'hélium I liquide, comme tout autre liquide, se caractérise par une viscosité, quoique très faible, ne dépassant pas celle de l'hélium gazeux (environ $2\cdot10^{-5}$ poise). L'écoulement de He I se réalise de la même façon que celui d'autres liquides banals. Mais une fois dépassé le point λ, la viscosité de l'hélium diminue brusquement d'au moins un million de fois et devient inférieure à 10^{-11} poise, c'est-à-dire est pratiquement nulle (rappelons que la viscosité de l'eau est de 10^{-2} poise). Cela veut dire que le He II liquide peut s'écouler librement à travers les tubes capillaires les plus fins, les fentes et les orifices les plus étroits, qui sont impénétrables même pour les gaz. Et c'est précisément dans ces tubes capillaires les plus fins que l'écoulement de He II liquide se caractérise par des régularités se différenciant de façon radicale des lois d'écoulement des liquides banals.

Pour des liquides ordinaires, la vitesse d'écoulement est donnée par la loi de Poiseuille

$$V=\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta p}{l},$$

où V est le volume du liquide s'écoulant par seconde à travers la section d'un tube, Δp le gradient de pression, l et r la longueur et le rayon du tube, η la viscosité du liquide. La vitesse d'écoulement croît donc pour une viscosité donnée avec l'accroissement de Δp et chute avec l'augmentation de l.

La vitesse d'écoulement de l'hélium II liquide dans les tubes capillaires fins (10^{-4} à 10^{-5} cm) ne dépend ni de la différence de pressions, ni de la longueur du tube capillaire, et avec l'augmentation de l'épaisseur du tube capillaire la vitesse, au lieu de croître, diminue. Cela montre que le mouvement de l'hélium II dans ces

tubes capillaires est absolument non visqueux. Il existe cependant une vitesse d'écoulement, dite *vitesse critique*, au-dessus de laquelle apparaissent des forces de frottement et l'écoulement devient visqueux. La grandeur de la vitesse critique croît avec l'abaissement de la température et ne devient constante que pour les températures les plus basses.

Dans des tubes capillaires larges (pour l'hélium II liquide un tube est large quand son diamètre dépasse 10^{-3} cm), l'écoulement de l'hélium II liquide s'effectue quelque peu différemment. Il n'y a plus de vitesse critique déterminée au-dessus de laquelle apparaissent des forces de frottement. La vitesse d'écoulement dans les tubes capillaires larges est proportionnelle à la différence des pressions. Cela signifie que si dans les tubes capillaires fins les forces de frottement ne se manifestent pas avant la vitesse critique, dans les tubes capillaires larges ces forces sont présentes à toutes les vitesses, mais elles sont suffisamment faibles pour ne pas entraver l'accroissement de la vitesse avec l'augmentation de la différence de pressions. Dans les tubes capillaires larges il n'y a donc pas d'écoulement non visqueux de He II. Cependant, même dans ce cas les lois d'écoulement diffèrent fortement de celles qui régissent les liquides ordinaires.

La propriété singulière de superfluidité observée pour He II ne se prête pas à une interprétation sur la base des conceptions courantes de l'état liquide de la substance. Car ces conceptions se rapportent aux systèmes moléculaires ordinaires, où les agitations thermiques jouent un très grand rôle. Or l'hélium liquide n'existe qu'à des températures les plus basses, quand l'énergie des agitations thermiques est très faible. Il n'est donc pas étonnant que dans ces conditions on observe des phénomènes qui à des températures plus élevées ne sont pas enregistrés. La propriété de superfluidité, comme d'ailleurs tous les autres phénomènes se déroulant à des températures voisines du zéro absolu, s'est avérée être un phénomène quantique, c'est-à-dire un phénomène que seule la mécanique quantique est capable d'expliquer. L'explication de ce phénomène a été donnée en 1941 par L. D. Landau.

L'essence de la théorie de L. D. Landau est la suivante.

Au zéro absolu l'hélium liquide, comme toute autre substance, se trouve à l'état auquel l'énergie (et l'impulsion) de ses atomes ne peut varier. Pour cette raison, au cours du mouvement par rapport à un corps quelconque, par exemple à la paroi d'un tube capillaire (ou, ce qui revient au même, au cours du mouvement du corps par rapport au liquide), le liquide ne peut augmenter son énergie ou son impulsion (s'exciter), si la vitesse de ce mouvement relatif est inférieure à une certaine vitesse critique. Il est évident que le liquide dont les particules ne peuvent échanger leur impulsion avec les autres atomes ne possède pas de viscosité, étant superfluide.

A une température différente du zéro absolu l'hélium liquide, au contraire, s'excite, mais cela se produit comme si seule une partie de liquide s'excitait. L'autre partie demeure non excitée, c'est-à-dire se trouve à l'état auquel elle se trouverait au zéro absolu. Ainsi donc à toutes les températures supérieures au zéro absolu et inférieures au point λ l'hélium liquide apparaît comme constitué d'un mélange de deux composants, l'un excité et l'autre non excité. Le premier possède une viscosité, tandis que le second en est démuni. Chacun des composants est doté de sa propre densité, mais expérimentalement on ne peut évidemment mesurer que la densité totale du liquide. Si l'on désigne la densité du composant normal par ρ_n, du composant superfluide par ρ_s et la densité totale par ρ, alors, en connaissant la dépendance de la température de ρ et de l'un des composants ρ_n et ρ_s, on peut déterminer ces dernières.

On peut établir empiriquement le rapport $\frac{\rho_n}{\rho} = f(T)$. Connaissant ρ et $\frac{\rho_n}{\rho}$ et admettant que $\rho = \rho_n + \rho_s$, on peut calculer les valeurs de ρ_n et ρ_s et leur dépendance de la température. Il est évident qu'avec la variation de la température du zéro absolu au point λ la valeur de ρ_n variera du zéro à ρ, et celle de ρ_s de ρ à zéro: au zéro absolu tout le liquide est superfluide, tandis qu'au-dessus du point λ il est normal, c'est-à-dire visqueux. Sous cet angle, la transformation He I — He II consiste en ce que dans l'hélium liquide normal apparaît un composant superfluide dont la quantité augmente avec l'abaissement subséquent de la température. L'hélium liquide est la substance qu'on peut observer pour ainsi dire dans les conditions du zéro absolu (qu'il est impossible, comme on le sait, d'atteindre). Et c'est l'unique substance de ce genre dans la nature.

L'image décrite de He II liquide permet de comprendre les singularités de l'écoulement de ce liquide à travers les tubes capillaires dont on a parlé plus haut.

En effet, l'écoulement de l'hélium liquide à travers les tubes capillaires s'effectue évidemment par les deux composants du liquide. Mais le composant normal subit alors l'action des forces de frottement, qui n'agissent pas sur le composant superfluide. Plus le tube capillaire est étroit, moins grande est la participation du composant normal qui subit dans de tels tubes le frottement maximal. Dans les tubes capillaires les plus fins le composant normal ne participe pratiquement pas dans l'écoulement et ce dernier devient non visqueux. Dans des tubes capillaires larges le rôle du composant normal devient plus sensible et on n'observe plus d'écoulement absolument non visqueux. Toutefois, en raison de la présence du composant superfluide, les lois habituelles de l'hydrodynamique ne jouent aussi pas dans ce cas.

Ces derniers temps on a constaté expérimentalement que le phénomène de superfluidité s'observe également dans ^3He liquide. Mais cette substance ne devient superfluide qu'à la température de quelques millièmes de degré K.

Film formé dans l'hélium II liquide. En liaison étroite avec la propriété de superfluidité de l'hélium liquide se trouve un autre phénomène consistant dans la formation d'un film de He II liquide à la surface de tout corps solide mis en contact avec ce liquide.

Ce phénomène consiste dans le fait que lorsqu'on plonge partiellement un corps quelconque dans de l'hélium II liquide, la température de la partie du corps qui émerge étant plus élevée que celle du liquide, le long de cette partie émergée monte un film de liquide et atteint la partie de la surface du corps dont la température dépasse le point λ. En cet endroit la majeure partie du film se vaporise. Il est évident qu'un tel film se forme également sur les parois du récipient contenant de l'hélium II au-dessus du niveau de ce dernier. Remarquons que ce film augmente la superficie de la surface à partir de laquelle s'effectue l'évaporation de l'hélium liquide et, partant, s'oppose au pompage de ses vapeurs.

Le film d'hélium liquide, comme on l'a déjà indiqué, se déplace du côté de la température plus élevée. Au cas où la surface du corps possède partout la même température (inférieure au point λ), la partie du corps qui émerge se recouvre d'un film immobile.

Les expériences schématisées sur la figure 146 servent d'exemples intéressants de la formation et du mouvement du film de He II.

Si l'on plonge dans de l'hélium II liquide une éprouvette vide, comme c'est montré à la figure 146, *a*, on voit alors se former un film de liquide sur la paroi externe de l'éprouvette. En se répandant le long de la paroi, ce film se déverse dans l'éprouvette, jusqu'à ce que les niveaux du liquide dans l'éprouvette et dans le récipient où elle est plongée s'égalisent.

Si, au contraire, on a plongé dans le réservoir une éprouvette où le niveau de l'hélium liquide est plus élevé que dans le réservoir, l'hélium liquide, en se déplaçant le long du film recouvrant la paroi interne, se déverse de l'éprouvette jusqu'à l'égalité des niveaux dans l'éprouvette et dans le réservoir (fig. 146, *b*).

Enfin, si l'on suspend l'éprouvette avec de l'hélium liquide au-dessus du niveau de liquide dans le réservoir (fig. 146, *c*), alors, grâce au film, l'hélium se répandra le long des parois de l'éprouvette et se déversera en gouttes dans le réservoir jusqu'à ce que tout l'hélium disparaisse de l'éprouvette. Donc, grâce à ce film, l'hélium liquide ne peut se conserver dans un récipient ouvert dont toutes les parties sont à une température inférieure au point λ.

L'épaisseur du film, comme l'ont montré les mesures, est d'environ $2 \cdot 10^{-6}$ cm, ce qui constitue environ 100 couches atomiques (A. Kikoïne et B. Lasarev, 1939).

Il est intéressant que la dépendance de la vitesse d'écoulement de l'hélium II liquide le long du film de la température est de la même forme que la dépendance de la vitesse d'écoulement dans les tubes capillaires. Comme pour ce dernier, la vitesse de mouvement au sein du film est indépendante de la différence des hauteurs. Enfin, l'écoulement le long du film, comme dans le tube capillaire, ne doit pas dépasser une vitesse critique déterminée, au-dessus de laquelle l'écoulement cesse d'être non visqueux. On peut donc conclure que l'écoulement de l'hélium liquide dans les tubes capillaires n'est pas un écoulement volumétrique et s'effectue essentiellement par le film attenant à la paroi et c'est précisément cet écou-

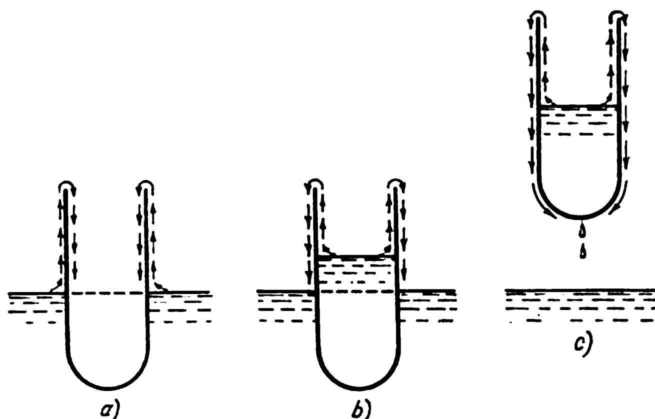


Fig. 146.

lement qui est réalisé par le composant superfluide de l'hélium II liquide.

Le phénomène de formation de films liquides n'est pas une propriété exclusive de l'hélium II liquide. Un grand nombre d'autres liquides sont capables de former de tels films (l'exemple le plus connu est celui de pétrole). La raison de leur formation sont les forces d'interaction entre les particules du liquide et du corps solide. Mais dans les liquides ordinaires la viscosité s'oppose à la formation et au déplacement des films. Pour l'hélium, grâce à la superfluidité, le film se forme facilement et se répand sans entrave. Ainsi donc, les phénomènes de formation de films dans l'hélium II liquide sont essentiellement la conséquence de sa singularité principale, la superfluidité.

Effet thermomécanique dans l'hélium II liquide. On a déjà noté que le cheminement de l'hélium liquide au sein du film ne s'observe qu'en présence de différence de températures et se réalise dans la direction de la température plus élevée. Ce mouvement est en fait un cas

particulier de l'effet dit *thermomécanique* consistant dans l'apparition dans un tube capillaire fin rempli d'hélium liquide d'un courant de liquide en direction opposée au courant déclenché de chaleur.

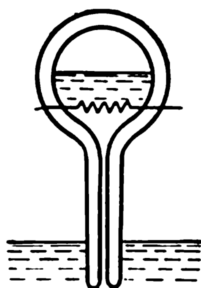


Fig. 147.

Ce phénomène est facilement observable, par exemple, dans une installation élémentaire représentée sur la figure 147. Le récipient avec une résistance à l'intérieur et muni d'un tube capillaire est plongé dans un bain d'hélium liquide (sur la fig. 147 le récipient est représenté fermé, mais il peut également être ouvert). En l'absence de courant dans la résistance, les niveaux de liquide dans le récipient et à l'extérieur de ce dernier sont égaux. Mais lorsqu'on fait passer un courant à travers la résistance, il se crée un flux de chaleur dans l'hélium dirigé du tube capillaire vers le liquide du bain. En son encontre il se forme un flux de l'hélium II liquide, de sorte que le ni veau de liquide dans le récipient s'élève

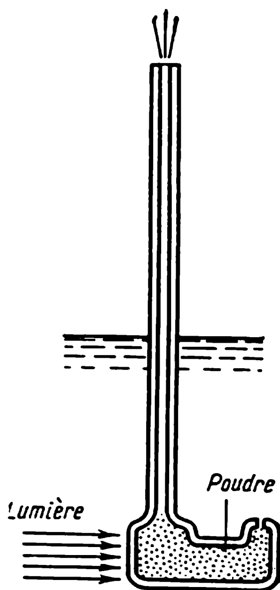


Fig. 148.

L'effet thermomécanique se manifeste de façon particulièrement évidente dans le phénomène qui est appelé *effet fontaine*. L'installation permettant d'observer ce phénomène est représentée à la figure 148. Elle est constituée par un long tube capillaire évasé dans sa partie inférieure et entièrement rempli d'une fine poudre noire (de l'émeri, par exemple). Le tube est plongé dans de l'hélium II liquide, comme c'est indiqué sur la figure 148. Si l'on dirige sur la partie inférieure évasée du tube un faisceau de lumière de manière à échauffer la poudre, la chaleur, par l'intermédiaire de l'hélium liquide remplissant les infimes interstices entre les particules de poudre, sera alors communiquée à l'hélium extérieur. Alors, en sens inverse, c.-à-d. du bain liquide vers le tube, se précipite l'hélium liquide qui jaillit en fontaine de son orifice supérieur ouvert. Cette singulière pompe à hélium peut faire monter le liquide à la hauteur de 30 cm.

L'effet thermomécanique peut également s'observer dans l'installation où le rôle de tube capillaire est joué par le film de He II. Cet appareil est représenté sur la figure 149.

Un récipient cylindrique ouvert muni d'une résistance électrique est plongé dans un bain d'hélium. Grâce à la formation d'un film, il se remplit très vite d'hélium liquide, de sorte que les niveaux de liquide dans le récipient et à l'extérieur de ce dernier s'égalisent. Si maintenant on fait passer un courant à travers la résistance, un flux de chaleur montera le long du film vers l'hélium externe, tandis que dans le sens opposé se forme un flux liquide. De sorte que le niveau de liquide dans le récipient s'élèvera.

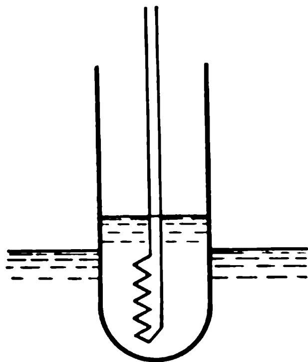


Fig. 149.

L'étonnat phénomène qu'on vient de décrire s'explique également par la propriété de superfluidité de l'hélium II liquide. En effet, l'échauffement de l'hélium II liquide entraîne l'appauvrissement de la partie chauffée en composant superfluide. Il se forme donc de part et d'autre du tube capillaire ou du film une différence de concentrations en ce composant. Puisque sa viscosité est nulle, il s'effectue par le tube capillaire ou le film une égalisation des concentrations.

L'effet thermomécanique rappelle ainsi à certains égards le phénomène d'osmose, le tube capillaire ou le film jouant le rôle de la paroi semi-perméable.

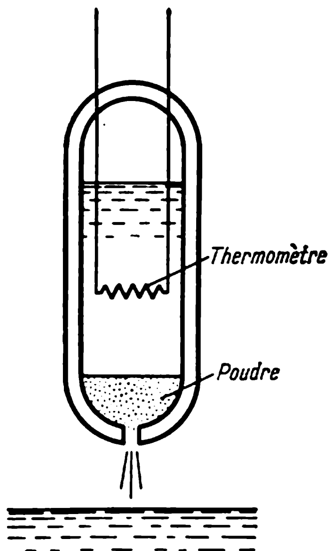


Fig. 150.

Effet mécanothermique. A côté de l'effet thermomécanique qu'on vient de décrire, il existe un effet inverse qui peut être appelé effet *mécanothermique* (ou mécanocalorifique). Cet effet se traduit par l'apparition d'un *flux de chaleur* de sens inverse, au cas où le long du tube capillaire ou du film il se forme un flux d'hélium II liquide. Il apparaît donc une différence de températures entre la partie du liquide d'où s'écoule l'hélium et la partie dans laquelle il se déverse. Ce phénomène peut, par exemple, s'observer dans l'appareil représenté à la figure 150.

Un récipient fermé (à l'exception d'une petite ouverture) doté d'un thermomètre à résistance est plongé dans un réservoir contenant de l'hélium II liquide. A travers de nombreux interstices capillaires de la poudre bouchant l'ouverture pratiquée dans

la partie inférieure du récipient, l'hélium liquide pénètre dans ce dernier et le remplit jusqu'au niveau du liquide dans le réservoir. Si maintenant on soulève le récipient au-dessus du liquide contenu dans le réservoir, l'hélium liquide s'écoulera du récipient par les interstices fins de la poudre. Le thermomètre indique alors une élévation de température de l'hélium liquide dans la partie supérieure du récipient. Cela tient à ce qu'à travers les canaux fins de la poudre s'écoule essentiellement le composant superfluide, c'est-à-dire la partie du liquide qui ne possède pas d'entropie et, partant, se trouve dans des conditions du zéro absolu.

Il est évident que si l'on mesure la température en l'endroit où arrive l'hélium qui se déverse, on enregistrera en cet endroit un abaissement de la température. Ainsi donc, en filtrant de la sorte l'hélium liquide à travers les fins interstices capillaires, on peut, tout au moins en principe, obtenir des températures plus basses que celle de l'hélium liquide.

Du point de vue thermodynamique, l'effet mécanothermique est évidemment un effet inverse de l'effet thermomécanique.

Conductibilité calorifique de l'hélium II liquide. La conductibilité calorifique est une des propriétés de l'hélium liquide qui subissent au point λ une brusque variation. Par sa conductibilité calorifique (comme d'ailleurs par sa viscosité) l'hélium liquide rappelle les gaz et cela non seulement par la valeur numérique du coefficient de conductibilité calorifique, mais aussi du fait que pour l'hélium liquide, comme pour les gaz, se vérifie la relation

$$\frac{\varkappa}{\eta} = c_V,$$

où $\varkappa$ est le coefficient de conductibilité calorifique, η le coefficient de viscosité et c_V la chaleur spécifique à volume constant.

Mais une fois traversé le point λ, la conductibilité calorifique de l'hélium liquide s'accroît soudainement, à peu près de $5\cdot 10^6$ fois, de sorte que la conductibilité calorifique de l'hélium liquide devient des centaines de fois plus grande que celle des meilleurs conducteurs de chaleur métalliques. L'hélium II liquide est donc non seulement superfluide, mais il est aussi un « superconducteur de chaleur ».

Il est toutefois facile de constater que la conductibilité calorifique observée n'est nullement la conductibilité calorifique dans l'acception habituelle de ce mot, vu que le transfert de chaleur dans l'hélium II liquide s'effectue par un mécanisme plus compliqué que le transfert habituel de chaleur. En effet, pour que ce transfert de chaleur se réalise, il faut, comme on le sait, une différence de température. Or la présence d'une différence de température dans l'hélium II liquide engendre un flux du composant superfluide qui est dirigé à l'encontre du flux de chaleur (effet thermomécanique). Le transfert de chaleur dans l'hélium II liquide s'accompagne donc immanquablement

d'un transfert de masse liquide, ce qui n'a pas lieu évidemment dans le cas d'un transfert habituel de chaleur. Par conséquent, le transfert de chaleur dans l'hélium liquide se réalise non pas tant par conductibilité calorifique que par une convection singulière de courants liquides particuliers.

L'existence de ces courants pendant le transfert de chaleur a été montrée de façon très imagée dans les expériences montées par

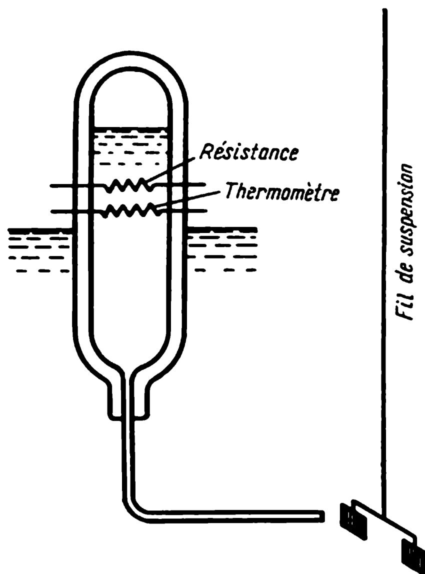


Fig. 151.

P. L. Kapitsa (1941). Une de ces expériences est représentée schématiquement sur la figure 151.

Un récipient en verre de dimension restreinte muni d'une résistance et d'un thermomètre soudés au chalumeau se termine en sa partie inférieure par un tube fin. Ce récipient est plongé dans un vase de Dewar contenant de l'hélium liquide ; en face de l'extrémité du tube on suspend par un fil une ailette légère. Sur le fil supportant l'ailette est fixé un miroir permettant d'observer l'enroulement du fil.

Lorsqu'on fait passer le courant par la résistance qui échauffe le liquide, on observe une rotation de l'ailette et du fil de suspension. Cela signifie qu'elle subit l'action d'une force qui ne peut émaner que du jet liquide sortant du tube. Ce jet est évidemment constitué du composant normal de l'hélium II liquide, car le composant super-

fluide ne peut modifier son impulsion et, partant, engendrer une force.

Le jet du composant normal sortant du tube doit évidemment être compensé par le jet inverse du composant superfluide (qui s'écoule probablement au sein de la couche liquide attenant à la paroi du tube). Mais ce jet, dirigé du côté de la source de chaleur, n'agit pas sur l'ailette et ne s'observe pas directement.

Ainsi donc, le transfert de chaleur dans l'hélium II liquide est lié aux mouvements complexes au sein du liquide, et c'est précisément ces mouvements qui engendrent une très grande conductibilité calorifique apparente de l'hélium II liquide. Ces mouvements sont sans doute aussi la cause de la cessation de l'ébullition tumultueuse de l'hélium liquide après le passage par le point λ.

Il est naturel que la nature de l'écoulement liquide et, partant, le transfert de chaleur dans de l'hélium II liquide dépendent de l'épaisseur des tubes capillaires, car dans des tubes très fins seul l'écoulement du composant superfluide est possible. Le transfert de chaleur est également fonction de la vitesse des courants, car pour une vitesse supérieure à la vitesse critique le courant cesse d'être non visqueux même pour le composant superfluide.

CHAPITRE IX

CORPS SOLIDE

§ 119. Introduction

Un corps solide possède, comme on le sait, la propriété caractéristique de conserver non seulement son volume, comme on l'observe pour les liquides, mais également sa forme. A une exception près (l'hélium), toutes les substances acquièrent l'état solide à une température suffisamment basse. Cela signifie que lorsque les vitesses des agitations thermiques deviennent petites, les forces d'interaction des particules s'opposent de façon si intensive aux déplacements des atomes que le corps acquiert la faculté de conserver sa forme et de la restituer après qu'une force extérieure l'a modifiée. La faculté de conserver sa forme (élasticité de la forme) est la principale caractéristique externe qui différencie les solides des substances liquides et gazeuses. Mais les solides possèdent aussi d'autres propriétés qui les différencient des liquides. Et ces différences sont à bien des égards plus profondes que celles qui distinguent les liquides des gaz.

Cela ne concerne d'ailleurs pas tous les solides. Il existe des substances qui, d'après leur cohésion, doivent être rangées dans la catégorie des solides, mais qui par toutes leurs autres propriétés ne diffèrent pas des liquides. Au nombre de ces substances, dites *substances amorphes*, on range le verre, les différentes résines, les plastiques. Ces substances se comportent comme des liquides de viscosité anomalement grande, grâce à laquelle elles sont incapables de couler à des températures ordinaires ou basses. Toutefois si l'on élève leur température, leur viscosité diminue et elles s'amollissent graduellement en acquérant la propriété de couler habituelle aux liquides.

Pour les « vrais » solides, on n'observe pas ce ramollissement, quoique ces derniers deviennent aussi liquides si l'on élève leur température. Mais cette transformation s'effectue non pas progressivement, avec l'élévation de la température, mais par bond, à une température bien déterminée pour la substance considérée, la température de fusion. C'est une des particularités importantes qui distinguent les « vrais » corps solides des corps amorphes. Cette particularité du corps solide, ainsi que d'autres traduisent certaines particularités internes de leur structure qu'on ne rencontre pas dans les corps liquides et gazeux.

L'état thermodynamique du solide, de même que du liquide et du gaz, se détermine par les paramètres d'état déjà connus, le volume, la pression et la température. Pour un gaz parfait, l'équation liant ces trois paramètres a été établie de façon suffisamment rigoureuse en faisant certaines suppositions concernant les propriétés et le comportement des molécules gazeuses. Pour les gaz réels et les liquides, l'équation d'état précise n'a pu être obtenue, vu l'impossibilité de tenir compte des forces complexes d'interaction des particules. On a dû se contenter des équations approchées et, en particulier, de l'équation de Van der Waals. Il n'est donc pas étonnant que nombre de phénomènes se déroulant dans les liquides ne peuvent être expliqués et décrits directement au moyen de ces équations.

Dans le cas des solides, le problème s'avère encore plus difficile et il devient impossible également d'établir pour ces derniers une équation d'état explicite.

Il est toutefois possible d'établir empiriquement la liaison entre les différents paramètres d'état pour des cas concrets isolés. Mais les équations ainsi dégagées ne sont pas de nature universelle. Ainsi, par exemple, on a établi expérimentalement la liaison entre le volume du corps et sa température à pression constante, c'est-à-dire une fonction du type $V = f(T)$. Elle décrit le phénomène bien connu de la dilatation thermique du corps. L'expérience a également permis d'établir la liaison entre le volume du corps et la pression à température constante: $V = f(p)$. Cette fonction décrit les différentes déformations subies par le corps sous l'action des forces extérieures. Les lois de la thermodynamique s'appliquent également aux solides, tout en permettant de dégager des relations plus complexes entre les paramètres d'état.

Cependant, en raison de l'extrême diversité des conditions, il est impossible d'établir pour les solides une équation universelle liant p, V et T qui permettrait de décrire les solides de la manière, par exemple, de l'équation de Clapeyron dans le cas d'un gaz parfait.

On commencera l'étude des propriétés du solide par l'examen des particularités qui le distinguent du liquide et du gaz ainsi que des propriétés qui découlent de ces particularités.

On peut maintenant considérer comme établi que les propriétés des solides sont essentiellement la conséquence de ce que leurs atomes (ou leurs autres particules) y sont disposés non pas de façon désordonnée, comme dans les fluides, mais dans un ordre déterminé, caractéristique de la substance donnée, cet arrangement des atomes s'étendant à tout le volume du corps (*ordre* dit *à longue distance*). Ces corps à arrangement régulier des particules sont appelés des *corps à structure cristalline* (ou *corps cristallisés*). Seuls ces corps peuvent être considérés comme solides. Dans les corps amorphes et, vraisemblablement, dans les liquides, l'arrangement des particules ne concerne qu'un ensemble d'atomes voisins (c'est *l'ordre* dit *à courte distance*).

La raison de l'arrangement des atomes dans un ordre déterminé au cours de la formation du solide sont évidemment les forces d'interaction existant entre ces atomes. Puisque la formation des cristaux au cours du refroidissement se réalise spontanément, les atomes se disposent dans le cristal de manière que leur énergie potentielle dans le champ des forces d'interaction soit minimale, la force elle-même étant nulle.

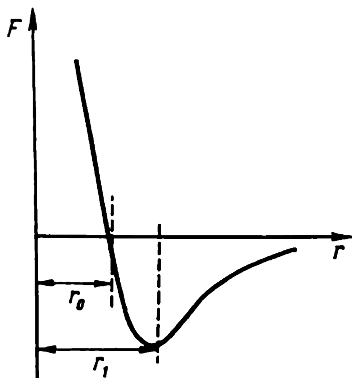


Fig. 152.

La nature des forces d'interaction des atomes est bien connue. Ce sont les forces électriques d'attraction et de répulsion des particules chargées positivement et négativement (des électrons et des noyaux) que comporte chaque atome. Ces forces sont fort complexes, vu qu'il s'agit ici des interactions de tous les électrons et de tous les noyaux des atomes composant le corps. Or le problème n'est pas dans le grand nombre de forces à établir mais dans le fait qu'il est impossible de les décrire au moyen de la physique classique. Même un cas aussi simple que l'interaction de deux atomes dans la molécule d'hydrogène ne peut être décrit et expliqué sur la base de la physique classique.

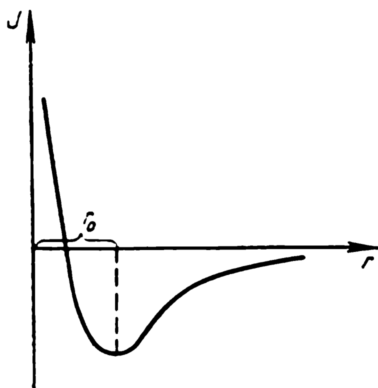


Fig. 153.

La solution du problème ne devient possible qu'avec la mécanique quantique, mais cela est déjà au-delà du présent cours. Notons seulement ici que la dépendance de la force d'interaction F de deux atomes de la distance r qui les sépare a la forme représentée sur la figure 152. A des grandes distances, les atomes n'interagissent pratiquement pas l'un avec l'autre, de sorte que la force peut être considérée comme nulle. Avec la décroissance de la distance r, une force d'*attraction* apparaît entre les atomes (le signe négatif dont la force est affectée signifie justement qu'on a affaire à une force d'attraction). En valeur absolue cette force croît avec la diminution de r jusqu'à une certaine distance r_1. Cette force diminue ensuite et à la distance r_0 entre les atomes elle devient nulle. Avec la diminution sub-

séquente de r, la force commence de nouveau à croître, mais cette fois en qualité de force de *répulsion* qui augmente rapidement avec la diminution de la distance séparant les atomes et tend vers l'infini pour $r \rightarrow 0$.

A cette courbe $F(r)$ correspond une courbe analogue de la dépendance de l'énergie potentielle U d'interaction des atomes de r qu'on a représentée sur la figure 153. La ressemblance des courbes ne doit pas étonner, car F et U sont liés, comme on le sait, par la relation

$$F = -\frac{dU}{dr}.$$

A la distance entre les atomes égale à r_0, quand la force d'interaction est nulle, l'énergie potentielle passe par un minimum. De l'atome en cette position on dit généralement qu'il se trouve au fond du « puits de potentiel ». Il devient évident que c'est une position d'équilibre. L'équilibre de la particule est caractérisé par le fait que la somme des forces qu'elle subit est nulle, tandis que l'énergie potentielle est minimale.

§ 120. Réseau cristallin

Dans les cristaux, les atomes ou d'autres particules constituant les cristaux (les ions, les molécules) se disposent, comme on a déjà dit, en des arrangements réguliers. Une des conséquences importantes de cet arrangement dans la disposition des atomes est la variabilité des propriétés du cristal suivant les différentes directions ou, comme on appelle cette variabilité, leur *anisotropie*.

Dans un arrangement régulier des atomes, ces derniers se disposent inévitablement avec une inégale densité suivant la direction. Cela se voit de façon claire sur la figure 154, où on a représenté un des schémas possibles d'arrangement des atomes dans le cristal (les notations utilisées dans ce schéma seront expliquées plus loin; voir p. 444). Il faut seulement se représenter que de cette manière se disposent également les atomes dans l'espace entourant le plan du dessin et forment ainsi un *réseau à trois dimensions* dont les *nœuds* sont occupés par des atomes. Si l'on mène par les nœuds du réseau des plans de directions différentes (sur le dessin ils sont figurés par des lignes droites), on voit que la densité de la disposition des atomes dans ces plans est variée. Il existe donc dans le cristal des plans dont la population atomique est différente. C'est ce qui explique principalement l'anisotropie des cristaux, qui est leur propriété dominante.

L'anisotropie se manifeste, par exemple, dans ce que le cristal acquiert une forme déterminée aux facettes caractéristiques, lorsqu'au cours de sa formation aucune influence extérieure ne s'exerce sur sa croissance. Le cristal se trouve limité par des faces planes formant entre elles des angles propres uniquement au cristal du type

considéré. Ces faces constituent précisément les plans où les particules se disposent avec la plus grande densité, car au cours de la croissance des cristaux c'est à ces plans et non pas à d'autres que s'adjoignent de préférence les nouveaux atomes. Il est évident que dans les plans où l'agglomération des atomes est la plus dense ces derniers sont le plus solidement liés l'un à l'autre, car les distances mutuelles entre ces atomes y sont relativement plus faibles.

D'autre part, on voit sur la figure 154 que les plans à population dense sont relativement plus éloignés l'un de l'autre que les plans à

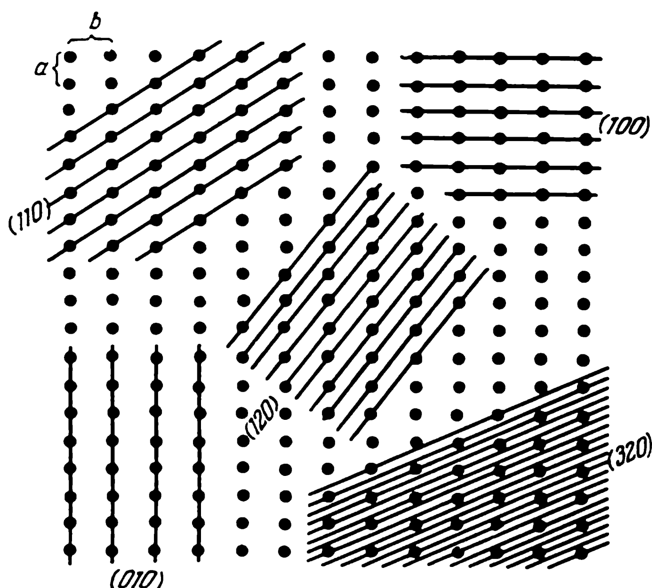


Fig. 154.

population moins dense. Il s'ensuit que dans les plans de remplissage dense, les atomes sont solidement liés l'un à l'autre, mais la force d'interaction de ces plans est faible, de sorte qu'ils se séparent avec une relative facilité l'un de l'autre. Au cours de la désintégration mécanique du cristal, on observe toujours qu'il se clive suivant des plans déterminés, appelés *plan de clivage*. Le cristal du sel gemme, par exemple, se fend en morceaux ayant une forme de parallélépipèdes rectangles. Les morceaux du spath d'Islande ont la forme de parallélépipèdes mais non rectangles ; le mica et le graphite se clivent en des lamelles fines, etc.

On peut considérer que les plans de rupture des cristaux (plans de clivage) sont précisément les plans qui contiennent le plus grand nombre d'atomes. L'existence de plans de clivage est une des caracté-

ristiques essentielles des cristaux. Dans les cas où les conditions de croissance du cristal s'opposent à la formation de faces régulières et sa forme est irrégulière, toutes les autres propriétés du cristal s'y conservent et, en particulier, le clivage.

Géométrie du réseau cristallin. Comme on l'a déjà indiqué, la caractéristique particulière du cristal est la disposition géométrique régulière des particules qui le composent (atomes, molécules, ions). Le cristal a donc une structure périodique discontinue. Géométriquement, cette répétition périodique du motif d'arrangement des parti-

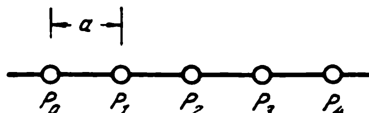


Fig. 155.

cules peut être obtenue par une opération de déplacement parallèle appelée *translation*.

Supposons qu'on déplace un certain point p_0 (fig. 155) (le centre de gravité de la particule par exemple) le long d'une droite à la distance a dans la position p_1, puis, à la même distance, dans la position p_2, etc. Au moyen de la translation a on obtient ainsi une série de points ou une rangée unidimensionnelle de points. La translation a

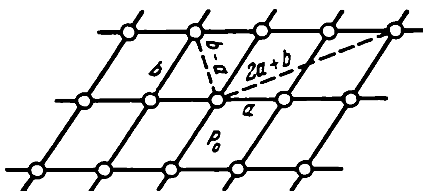


Fig. 156.

peut se représenter par un vecteur possédant une direction déterminée et une valeur numérique, égale à a, appelée *période de translation*.

Il est évident qu'à l'aide du vecteur translation a on peut représenter une infinité de déplacements parallèles — $2a$, $3a$, etc. et, dans le cas général, ma translations parmi lesquelles a est la plus petite.

Si le point p_0 est soumis simultanément à deux opérations de translation a et b, on obtient non pas une série de points, mais un réseau plan (fig. 156). La position de tout point de ce réseau est déterminée par la somme vectorielle

$$ma + nb,$$

où m et n sont des nombres entiers (zéro inclus).

Si enfin le point p_0 est soumis simultanément à trois translations différentes a, b et c, on obtient alors un *réseau* dit *spatial* (ou *à trois dimensions*). La position de tout point se déterminera dans ce cas par la combinaison des déplacements correspondants

$$ma + nb + pc.$$

La combinaison de trois vecteurs a, b et c s'appelle groupe de translations. Le parallélépipède formé par les vecteurs a, b et c s'appelle *maille élémentaire* (fig. 157).

Dans chaque plan passant par n'importe quels trois points du réseau spatial, les points (particules) se disposent en ordre régulier en

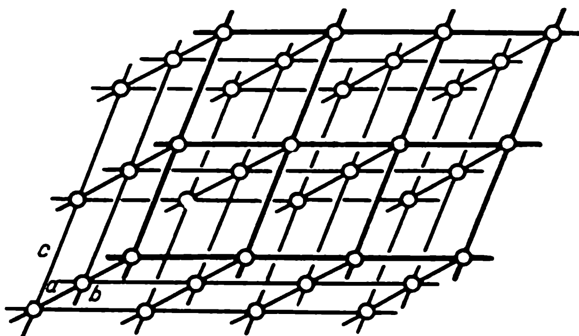


Fig. 157.

formant un réseau plan. Ils constituent précisément les plans cristallins (plans réticulaires) dont on a parlé plus haut. Certains de ces plans (à population la plus dense) sont des plans de clivage.

Les vecteurs de translation a, b et c constituent les distances interatomiques du réseau cristallin. Leurs valeurs numériques sont généralement de l'ordre de 10^{-8} cm.

Symétrie des cristaux. Eléments de symétrie. Grâce à la répétition régulière et périodique du motif de l'arrangement des atomes dans le cristal, ce dernier possède une certaine *symétrie*.

La notion de symétrie est courante dans la vie de tous les jours. On est habitué à ce que le corps humain est symétrique, que la sphère est également symétrique, etc. Par quoi se caractérise la symétrie du corps ? En quoi consiste la symétrie, par exemple, du corps humain ? La réponse banale que notre corps est symétrique parce qu'il est composé de deux parties identiques, la partie droite et la partie gauche, n'est pas très précise. La main droite et la main gauche ne sont nullement identiques ; on ne peut enfiler le gant droit sur la main gauche et vice versa. Les deux mains deviendront identiques si l'une d'elles est réfléchie par un miroir plan. L'image réfléchie du gant

gauche pourrait être enfilée sur la main droite ! Si l'on mène par la pensée un plan par le milieu de notre corps et que l'on se représente ce plan formant des deux côtés un miroir, alors tout point de l'une des moitiés (extérieure) du corps après réflexion sur le plan se confondra avec le point semblable de l'autre moitié du corps. Ce miroir imaginaire est appelé *plan de symétrie*. La symétrie du corps humain consiste dans ce que si l'on réfléchit une moitié du corps dans le plan de symétrie, elle se superposera à l'autre moitié ; il est convenu de dire que l'*élément de symétrie* du corps humain est le plan de symétrie.

La forme représentée sur la figure 158 est aussi symétrique. Sa symétrie consiste dans ce qu'après la rotation de 60° autour de son axe passant par son centre perpendiculairement au plan de la figure elle se superpose à elle-même. Cet axe s'appelle *axe de symétrie* de la figure et constitue son *élément de symétrie*.

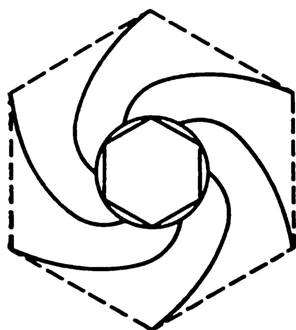


Fig. 158.

En somme, la propriété de symétrie du cristal (ou de toute figure) réside dans ce qu'après certaines opérations de pensée un système de particules du cristal (ou tout système de points en général) se superpose à lui-même et acquiert une position indiscernable de la position initiale.

Il est commode de se représenter une symétrie quelconque du cristal sous forme d'un ensemble d'éléments de symétrie à chacun desquels correspond l'une des opérations qu'on vient de décrire. Le cristal pris dans son ensemble comporte quatre éléments de symétrie. Ils portent les noms suivants : axe de symétrie, plan de symétrie, centre de symétrie et l'axe de symétrie inverse (réflexion-rotation).

Axe de symétrie. Si le cristal possède un axe de symétrie (ou un axe de rotation), on peut le faire coïncider avec lui-même, c'est-à-dire le faire occuper une position identique à l'initiale, par une rotation d'un certain angle autour de cet axe.

Suivant la symétrie du cristal l'angle de rotation permettant de faire coïncider le cristal avec lui-même peut être de 360, 180, 120, 90 et 60 degrés (c'est-à-dire $2\pi/n$, où $n = 1, 2, 3, 4$ ou 6). En conséquence, l'axe de symétrie est dit axe d'ordre un (primaire), d'ordre deux (binaire), d'ordre trois (ternaire), d'ordre quatre (quaternaire), d'ordre six (sénaire). Des considérations purement géométriques montrent que la rotation autour de l'axe d'un autre angle quelconque ne conduit pas à la coïncidence du cristal, il ne peut donc pas y avoir d'axe d'ordre cinq, correspondant à la rotation de l'angle de $360/5 = 72°$, ou d'axe d'ordre plus élevé que six. C'est la conséquence du fait

qu'avec la rotation du système, pour le faire coïncider avec lui-même, il faut que tout l'espace soit rempli, sans laisser d'espaces vides. Or on sait qu'un plan peut être rempli en entier par des triangles, des parallélogrammes, des hexagones mais il ne peut être rempli par des pentagones, des heptagones, des octogones, etc.

Sur la figure 159 on a représenté tous les axes possibles de symétrie ; les chiffres indiquent l'ordre de symétrie.

La forme représentée sur la figure 158 possède évidemment un axe de symétrie sénaire. Une rotation d'un angle de 360/6 = 60° autour

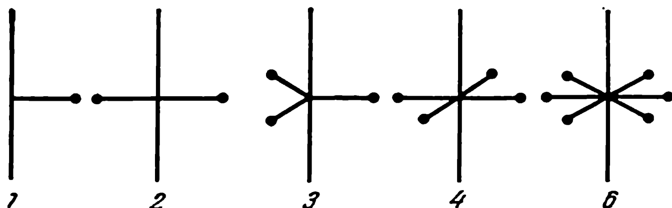


Fig. 159.

de l'axe passant par son centre perpendiculairement au plan du dessin la fera coïncider avec la position qu'elle occupait initialement.

Plan de symétrie. Si une moitié du cristal se superpose à l'autre après réflexion sur un certain plan ou miroir, ce plan constitue alors l'élément de symétrie du cristal et porte le nom de *plan de symétrie* ou *miroir*. Pour la forme représentée à la figure 160 les plans *1-1* et *2-2*, par exemple, constituent des éléments de symétrie ; les parties de la figure situées de part et d'autre du plan constituent des réflexions mutuelles sur ce plan.

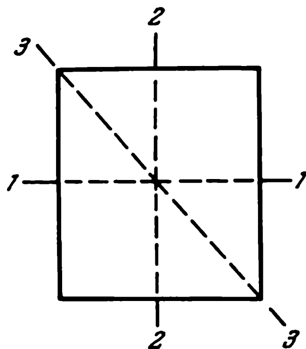


Fig. 160.

Mais le plan *3-3*, qui divise également cette figure en deux moitiés, n'est pas un élément de symétrie, car la réflexion sur ce plan d'une moitié ne se superpose pas à l'autre.

Centre de symétrie. Si l'on a dans le cristal un point doué de la propriété qui, avec le remplacement du rayon vecteur $\boldsymbol{r}$ de toute particule du cristal mené de ce point par le vecteur inverse $-\boldsymbol{r}$, permet au cristal de prendre une position ne se distinguant pas de la position initiale, ce point, appelé *centre de symétrie* (ou centre d'inversion), constitue alors un élément de symétrie du cristal.

Axe de symétrie inverse (de rotation-réflexion). On obtient cet élément de symétrie au moyen de deux transformations : une rota-

tion autour d'un axe suivie d'une réflexion sur un plan perpendiculaire à l'axe. Le cristal possède donc un axe inverse (de rotation-réflexion), si l'on peut le faire coïncider avec lui-même en le faisant pivoter d'un certain angle autour de l'axe (fig. 161), puis en prenant sa symétrique par rapport au plan perpendiculaire à cet axe. Si l'angle de rotation est égal à $2\pi/n$, n indique l'ordre de l'axe inverse.

La symétrie d'un cristal quelconque peut se décrire au moyen des quatre éléments de symétrie mentionnés.

Classes de symétrie. Les éléments de symétrie mentionnés peuvent se combiner de façon variée dans des cristaux différents. Autrement dit, les différents cristaux peuvent posséder plusieurs éléments de symétrie. Il est évident que plus le corps considéré dispose d'éléments de symétrie, plus il est symétrique. La sphère possède un nombre infini d'axes de symétrie, de plans de symétrie et un centre de symétrie, c'est, par suite, une figure dont la symétrie est maximale.

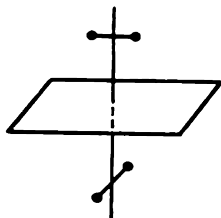


Fig. 161.

Une analyse détaillée a montré (ceci a été réalisé par A. Gadoline en 1867) qu'il existe en tout 32 combinaisons possibles d'éléments de symétrie. Chacune de ces combinaisons possibles d'éléments de symétrie porte le nom de *classe de symétrie*.

Il ne peut exister dans la nature que des cristaux appartenant à l'une des 32 classes de symétrie, ce qui d'ailleurs a été confirmé par l'expérience. C'est ainsi que, par exemple, les cristaux possédant un seul axe de symétrie constituent cinq classes de symétrie (des 32 existantes) correspondant aux cinq ordres de ces axes, y inclus l'axe d'ordre un excluant la symétrie. Quatre classes constituent des cristaux possédant, outre l'axe de symétrie mentionné, également des axes binaires qui lui sont perpendiculaires.

Une classe séparée est formée par les cristaux qui ne sont dotés que d'un centre de symétrie, etc.

Il est d'usage en cristallographie de grouper les 32 classes mentionnées en 7 *systèmes de symétrie* (ou *systèmes cristallins*) qui portent les noms suivants en fonction de l'accroissement de la symétrie :

système triclinique groupant deux classes de symétrie ;
système monoclinique, où entrent trois classes ;
système orthorhombique, également à trois classes de symétrie ;
système tétragonal (ou quadratique) qui groupe sept classes ;
système hexagonal à cinq classes ;
système rhomboédrique (ou trigonal) groupant sept classes ;
système cubique, le plus symétrique, qui groupe cinq classes.

Réseau de Bravais. Les éléments de symétrie étudiés au paragraphe précédent ainsi que leur classification se rapportaient aux corps cristallins. Ces éléments de symétrie caractérisent la symétrie

du corps cristallin dans son ensemble; c'est la symétrie dite macroscopique.

Revenons de nouveau à la structure du réseau cristallin.

On a établi plus haut que le réseau peut être mis en coïncidence avec lui-même (c'est-à-dire être mis dans la position qu'on ne peut distinguer de la position initiale) par translation, c'est-à-dire par déplacement parallèle à une certaine distance dans des directions déterminées. La translation est donc pour un réseau cristallin l'élément de symétrie fondamental.

Tout réseau cristallin peut se représenter, comme il a été indiqué, sous forme d'un arrangement régulier de parallélépipèdes ou de mailles élémentaires. Toutes ces mailles élémentaires composant le réseau sont évidemment de forme et de volume identiques et chacune d'elles comporte un même nombre d'atomes. Tous les sommets des mailles élémentaires portent les mêmes atomes ou les mêmes groupes d'atomes; tous ces sommets sont donc mutuellement équivalents et constituent des *nœuds du réseau*.

Chacun de ces nœuds, c'est-à-dire des sommets des mailles élémentaires, peut être mis en coïncidence avec tout autre nœud par déplacement parallèle d'une période de réseau. Toutefois ces nœuds ne sont pas les nœuds uniques du réseau. Le réseau peut comporter des points qu'on peut faire coïncider entre eux à l'aide des éléments de symétrie propres au cristal dans son ensemble, c'est-à-dire par rotations et réflexions.

En d'autres termes, dans un réseau cristallin les translations peuvent se combiner à des éléments de symétrie macroscopiques. Si, par exemple, un cristal possède un axe de symétrie ou un miroir, on peut, par translation d'une période de réseau, faire apparaître une infinité de ces axes parallèles entre eux et respectivement de ces miroirs (plans de symétrie).

En outre, la combinaison d'une translation et d'une rotation autour de l'axe coïncidant avec la direction de cette translation conduit à un nouvel élément de symétrie appelé *axe hélicoïdal*.

De façon analogue, si un point du réseau peut être mis en coïncidence avec un autre point par une translation du point suivie de sa réflexion sur un plan parallèle à la direction de la translation, il apparaît alors un nouvel élément de symétrie appelé *miroir avec glissement*. L'ensemble des nœuds équivalents du réseau qu'on ne peut faire coïncider que par *translation* constitue ce qu'on appelle le *réseau de translation* ou le *réseau de Bravais* du cristal.

Le réseau de Bravais est donc un parallélépipède construit par glissement parallèle d'un nœud quelconque du réseau suivant trois directions. En guise de ces directions (axes de coordonnées) on choisit les directions parallèles aux axes de symétrie du cristal ou bien les directions perpendiculaires à ses plans de symétrie. En cristallographie ces directions sont habituellement choisies comme axes cristal-

lins (ou cristallographiques). Dans les parallélépipèdes construits de la sorte les nœuds (atomes) équivalents peuvent occuper non seulement les sommets mais également le centre des faces et le centre du plan diagonal.

Dans le premier cas le réseau de Bravais est dit *réseau à faces centrées* et dans le second *réseau centré*.

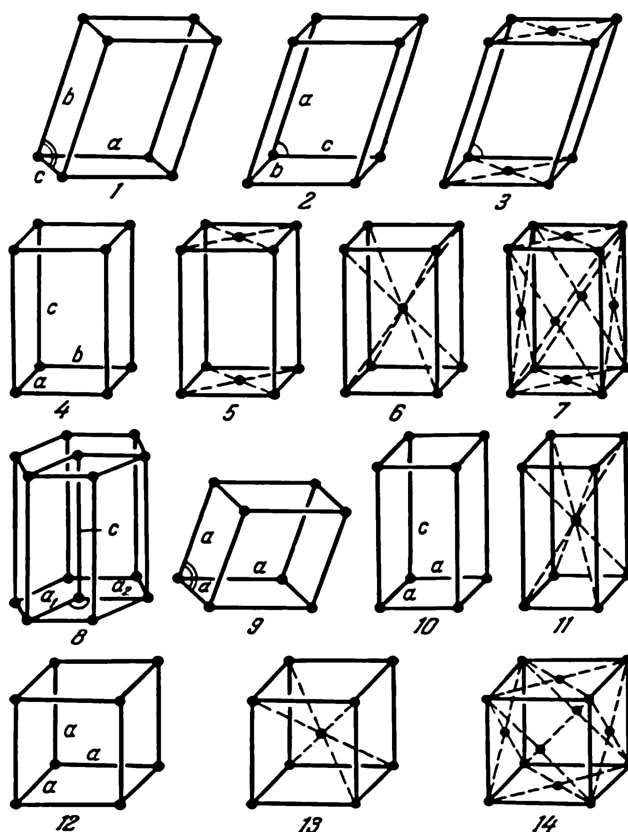


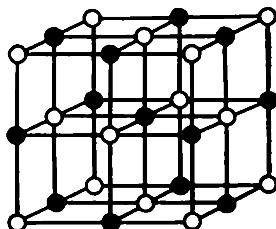
Fig. 162.

Le rapport des longueurs des arêtes *a*, *b*, *c* du réseau de Bravais ainsi que les angles qu'elles forment peuvent être variés. Une question se pose alors: combien de réseaux de Bravais peut-il exister?

On peut montrer qu'il existe en tout 14 modes différents de réseaux de Bravais. Puisqu'on choisit comme axes de coordonnées pour la construction de ces parallélépipèdes élémentaires les axes cris-

tallins, chaque réseau de Bravais peut être rapporté à l'un des sept systèmes cristallins mentionnés plus haut. On a représenté sur la figure 162 les 14 parallélépipèdes élémentaires des réseaux de Bravais dans l'ordre de l'accroissement de leur symétrie. En première place y figure le réseau triclinique *1* à symétrie minimale; les nœuds y occupent les sommets du parallélépipède, la longueur des arêtes étant quelconque $a \neq b \neq c$ et les angles engendrés $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Puis suivent le mode monoclinique simple (ou primitif) *2*, le mode monoclinique à bases centrées *3*, le mode orthorhombique simple *4*, le mode orthorhombique à bases centrées *5*, le mode orthorhombique centré *6*, le mode orthorhombique à faces centrées *7*.

Dans le réseau hexagonal *8* les nœuds occupent les sommets des prismes hexagonaux réguliers et le centre de leurs bases hexagonales. Puis suivent: le réseau de Bravais rhomboédrique *9* dont le parallélépipède élémentaire est un cube étiré ou comprimé suivant sa diagonale spatiale (le rhomboèdre); le réseau tétragonal simple *10*, le réseau tétragonal centré *11*. Au système de symétrie maximale ou au mode cubique correspondent trois réseaux de Bravais: le mode cubique simple *12*, le mode cubique centré *13* et le mode cubique à faces centrées *14*.


Fig. 163.

Le réseau de Bravais se construit, comme il a été mentionné, pour un nœud bien déterminé du réseau cristallin par glissement parallèle le long des trois axes cristallins. Si l'on choisit comme point de départ un autre nœud (atome), on obtient un autre réseau de Bravais. Il s'ensuit qu'il peut exister des réseaux cristallins constituant un système de plusieurs réseaux de Bravais déplacés l'un par rapport à l'autre. C'est ainsi que le réseau cristallin du sel commun NaCl est composé de deux réseaux de Bravais (fig. 163) puisque les ions Na (cercles noirs) et les ions Cl (cercles blancs) forment chacun de leur côté un réseau de Bravais cubique à faces centrées. Ces deux réseaux se trouvent déplacés l'un par rapport à l'autre d'une demi-arête du cube.

Groupes d'espace. La symétrie totale d'un réseau cristallin, c'est-à-dire la symétrie de position des atomes qui le composent, se définit, comme il a été indiqué précédemment, par la combinaison de la symétrie de translation avec des éléments de symétrie liés aux rotations et aux réflexions. Cette combinaison conduit à des éléments de symétrie tels que les axes hélicoïdaux et les miroirs avec glissement. L'ensemble de *tous* les éléments de symétrie dont est doté le réseau cristallin considéré est appelé *groupe d'espace* de ce réseau.

Pour définir le groupe d'espace d'un réseau cristallin, il faut évidemment indiquer son réseau de Bravais ainsi que les éléments

de symétrie liés aux rotations et aux réflexions, c'est-à-dire indiquer la position des plans et des axes de symétrie. Tout groupe d'espace peut être rapporté à l'une des 32 classes cristallines.

Comme l'a montré une étude détaillée, il existe en tout 230 groupes d'espace se répartissant entre les classes cristallines mentionnées. Ces 230 groupes d'espace ont été pour la première fois dégagés par le cristallographe bien connu E. S. Fédorov.

Notations symboliques des plans et des directions dans le cristal. L'anisotropie propre au cristal oblige à distinguer et à noter de façon déterminée les différents plans (faces) et directions (arêtes, par exemple) dans le cristal. On utilise à cette fin un système de coordonnées spécial lié au cristal de manière que les axes de coordonnées soient tracés parallèlement aux axes de symétrie ou perpendiculairement aux plans de symétrie, l'origine des coordonnées coïncidant avec l'un des noeuds du réseau. Dans un tel système, les coordonnées sont mesurées en unités égales aux distances interatomiques dans la direction donnée (ces distances sont dites constantes du réseau ou *paramètres du réseau*). La position d'un plan quelconque se définit univoquement par les coordonnées de trois points quelconques de ce plan, par exemple, par les points d'intersection avec les axes de coordonnées.

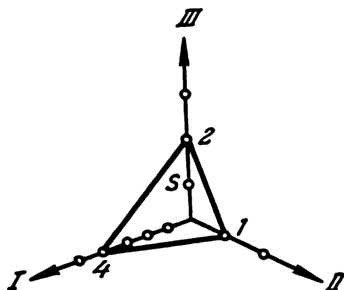


Fig. 164.

Soient I, II et III les axes de coordonnées; il faut définir le plan *S* (fig. 164). Si, par exemple, le plan rencontre l'axe *I* au point situé à la distance de 4 unités (c'est-à-dire à quatre distances interatomiques dans la direction de l'axe *I*), l'axe *II* à la distance de 1 unité et l'axe *III* à la distance de 2 unités, la position du plan se définit par trois chiffres: 4, 1 et 2.

Toutefois pour la notation des plans il est convenu d'utiliser non pas ces chiffres mais les *indices de Miller* qu'on définit ainsi: on trouve les coordonnées de trois points d'intersection du plan avec les axes de coordonnées (en unités de constantes du réseau). On réduit au même dénominateur les inverses de ces nombres et on laisse tomber le dénominateur. Les numérateurs de ces fractions constituent précisément les indices de Miller.

C'est ainsi, par exemple, que pour le plan qu'on vient de considérer et qui coupe les axes de coordonnées aux points 4, 1 et 2 les grandeurs inverses des coordonnées seront respectivement 1/4, 1 et 1/2. Comme le dénominateur commun de ces fractions est 4, les indices de Miller seront donc égaux à 1, 4 et 2. Ces chiffres sont insérés entre les parenthèses, de sorte que le plan considéré est noté par (142) (lu

non pas comme « cent quarante deux » mais comme « un, quatre, deux »).

Le groupe d'indices considéré définit évidemment non pas un seul plan, mais toute la famille de plans réticulaires parallèles. Les indices de Miller sont notés par les lettres h, k, l. Si le plan est parallèle à l'un des axes de coordonnées, c'est-à-dire le coupe à l'infini, l'indice correspondant est alors nul.

On a représenté sur la figure 165 les indices de quelques plans des plus importants d'un cristal cubique.

Les *directions* dans le cristal sont également notées par les indices qui sont définis de la façon suivante : le long de la direction définie

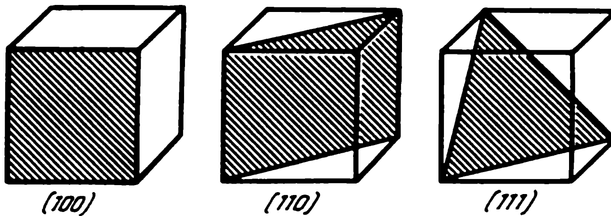


Fig. 165.

on choisit un certain vecteur de longueur arbitraire et l'on détermine les grandeurs des composants de ce vecteur suivant les axes de coordonnées en unités de la constante du réseau. Les indices de cette direction seront alors trois des plus petits nombres entiers dont les rapports mutuels sont égaux aux rapports des composantes du vecteur. Par exemple, si les composantes du vecteur sont respectivement 6, 4 et 8 unités, les indices de la direction correspondant à ce vecteur seront alors 3, 2 et 4. Ces chiffres sont insérés entre des crochets [324]. Les lettres utilisées pour la notation des indices de directions (de rangées) sont les lettres u, v et w.

La direction (rangée) définie par le groupe d'indices $[u, v, w]$ est parfois (et pour un cristal cubique, toujours) perpendiculaire au plan de mêmes indices (h, k, l).

§ 121. Défauts cristallins

Dans les cristaux réels on n'observe pas l'ordre infaillible et la rigoureuse périodicité de disposition des atomes dont on a parlé plus haut. Les expériences les plus variées montrent que généralement l'arrangement régulier des atomes est plus ou moins rompu.

Il faut tout d'abord noter que si les atomes occupent dans le réseau la place correspondant à leur état d'équilibre cela ne signifie nul-

lement qu'ils se trouvent au repos. Les atomes dans un corps solide, comme dans un fluide, accomplissent des agitations thermiques ininterrompues dont l'énergie définit la température du corps. Comme on le verra plus loin, ces mouvements sont des oscillations de faibles amplitudes autour de la position d'équilibre, qui est précisément le nœud du réseau. Même si le cristal possédait une structure régulière parfaite, les agitations thermiques rompraient d'elles-mêmes cette périodicité rigoureuse du réseau. Car à tout moment donné une partie des atomes se trouve dans la position de l'éloignement maximum de la position d'équilibre, une autre partie dans la position moyenne, une troisième dans une position intermédiaire, etc. Or comme l'amplitude d'oscillations des atomes, même pour des températures modérées, peut atteindre plusieurs pour cent de la distance interatomique, cela peut conduire à des écartements sensibles du réseau périodique.

Avec la variation de la température on voit varier le degré de dérogation à la périodicité du réseau.

Ces dérogations thermiques de la structure régulière du réseau ont toujours lieu et constituent en quelque sorte le fond sur lequel se déroulent tous les phénomènes dans les cristaux. C'est ce qui explique que pratiquement toutes les propriétés des cristaux dépendent d'une façon ou d'une autre de la température. Et c'est seulement au zéro absolu que le cristal se libérerait de toutes les dérogations à la périodicité et deviendrait parfaitement ordonné. C'est seulement au zéro absolu que devient possible l'état d'équilibre parfait, mais au cas seulement où le cristal ne comporte pas d'autres dérogations à la structure, c'est-à-dire qu'il ne possède pas de *défauts cristallins.*

Or ces défauts, qui ne se réduisent pas aux agitations thermiques tout en étant habituellement le résultat, sont pratiquement inévitables; on en énumérera ici quelques-uns des plus importants. Tous ces défauts exercent une influence sensible sur les propriétés des cristaux.

La première des imperfections est dénommée défaut de Schottky; elle réside dans l'absence au nœud du réseau de l'atome qui devait s'y trouver. Il est naturel que ces lacunes (manque d'atome au nœud d'un réseau) entraînent le déplacement des atomes voisins de leur position normale, ce qui se traduit par une sensible perturbation de la structure régulière du réseau au voisinage de la lacune.

Une autre imperfection, dite défaut de Frenkel, apparaît quand une place normalement vide (interstitiel) est occupée par un atome ayant abandonné son nœud dans le réseau. Deux défauts se forment alors à la fois (paire lacune-interstitiel), car le nœud vide et l'interstitiel perturbent l'un et l'autre la régularité de la structure du réseau.

On a donné sur la figure 166 une représentation schématique des deux défauts décrits.

Les défauts du type décrit, c'est-à-dire les lacunes et les interstitiels, sont des défauts *ponctuels.*

Le troisième type de défauts cristallins consiste dans ce que le site du réseau est occupé par un atome étranger formant une impureté substitutionnelle dans le réseau de la substance. Ces défauts se traduisent quelquefois par de fortes transformations des propriétés du cristal. C'est le cas tout particulièrement des semi-conducteurs dont les propriétés sont dans une grande mesure déterminées justement par ces impuretés substitutionnelles.

Si le cristal est formé d'une substance constituant un composé chimique correspondant à une formule chimique déterminée, il peut apparaître des défauts se traduisant justement par un excès ou un manque de l'un des composants. Dans ce cas les défauts peuvent être

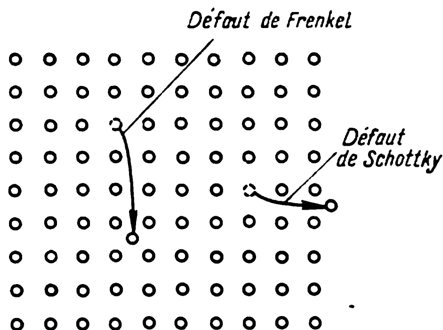


Fig. 166.

de nature différente: les atomes en excès peuvent, par exemple, former des interstitiels, ils peuvent également constituer des impuretés substitutionnelles, etc.

Un type très important de défauts cristallins est la *dislocation*. La nature de ce genre de défauts apparaît sur la figure schématique 167. Ce défaut consiste dans l'apparition dans une partie du cristal (sur le dessin, dans la partie supérieure, au-dessus de la ligne horizontale en pointillé) d'un plan atomique supplémentaire n'existant pas dans l'autre partie. Ce plan atomique « en surplus » introduit évidemment des imperfections dans le réseau; comme on le voit sur la figure 167, les distorsions concernent plus particulièrement la partie contiguë au coin du plan supplémentaire. A mesure que l'on s'éloigne de cet endroit, les distorsions s'estompent progressivement de sorte que la région de forte perturbation de la régularité du cristal ne dépasse pas généralement quelques distances interatomiques.

Il existe une autre sorte de défaut, dit dislocation hélicoïdale (en vis), qu'on ne décrira pas ici. Notons seulement que le rôle des dislocations dans les cristaux est très grand, surtout en cas de déformation de ces derniers, car la présence des dislocations conduit à la

diminution de leur résistance. La formation de dislocations exerce également une grande influence sur le processus de croissance des cristaux (en général, elle facilite cette croissance). Le nombre de dislocations entachant un cristal est assez important et atteint, même dans des bons cristaux naturels, des valeurs de 10^8 par 1 cm^3.

Les dislocations ne sont évidemment pas des défauts ponctuels mais des défauts *linéaires*, la régularité d'arrangement des atomes est rompue suivant une *ligne* passant par l'arête du plan atomique « en surplus ».

Les cristaux possèdent également des *défauts de surface* (de deux dimensions). Tout d'abord, c'est la surface du cristal même. Ce sont ensuite les surfaces séparant les différentes parties du cristal d'orien-

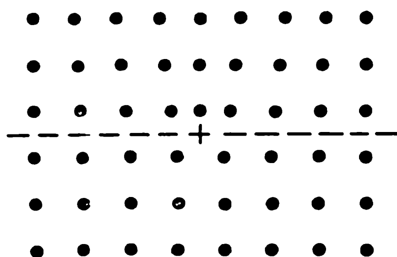


Fig. 167.

tation plus ou moins variée, dites *blocs de mosaïque*. Ce sont enfin les frontières entre les petits cristaux dans l'enchevêtrement d'un polycristal (frontières des grains).

Il existe enfin des défauts à trois dimensions en forme de pores et de fissures qu'on rencontre quelquefois également dans les cristaux.

Concentration d'équilibre de défauts au sein du cristal. Les nœuds du réseau occupés au sein du cristal par les atomes constituent des points où l'énergie potentielle de l'atome est minimale. Aussi un cristal dénué complètement de défauts devrait-il se trouver en état d'équilibre stable. Au contraire, tout défaut cristallin doit conduire à l'élévation de l'énergie du cristal, le rendre moins stable ; tout cristal défectueux doit donc être le siège d'un processus d'« autocorrection » spontanée.

Or en réalité il n'en est pas ainsi. Les cristaux parfaits n'existent pas et ne peuvent exister. L'arrangement régulier des atomes est inévitablement lié à un certain degré de désordre qui non seulement n'empêche pas le cristal d'atteindre l'état d'équilibre mais rend cet équilibre possible. C'est que les atomes occupant les nœuds du réseau cristallin y effectuent, comme on l'a vu, des mouvements désordonnés ayant l'aspect de petites oscillations. L'énergie de ces oscillations définit la température du cristal, de sorte qu'en grandeur cette

énergie est de l'ordre de kT. Puisque les atomes interagissent entre eux, les oscillations des atomes sont semblables à celles des pendules couplés. Dans ces conditions, selon les lois du hasard, il est non seulement possible mais même inévitable qu'il se produit une redistribution par fluctuations de l'énergie entre les atomes en oscillation conduisant à ce que des atomes isolés acquièrent une énergie beaucoup supérieure à kT et, partant, suffisante pour que l'atome puisse abandonner son site dans le réseau.

Il peut dans ce cas devenir interstitiel (défaut de Frenkel), ou quitter le cristal (défaut de Schottky), s'associer à une dislocation, se placer à la surface d'une fissure ou d'un pore. Quel que soit le « sort » de l'atome ayant abandonné sa place dans le cristal, cela se traduit toujours par la formation d'un vide (*vacance*). Une partie des vides ainsi formés se comble par des atomes interstitiels ou des dislocations, etc. Cette apparition et disparition des vides aboutit en fin de compte à l'établissement d'un équilibre semblable à celui qui s'établit au-dessus d'un liquide au cours de l'évaporation et de la condensation des atomes. La concentration d'équilibre des lacunes se détermine comme toujours dans des cas analogues par la formule de Boltzmann:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-w/kT}.$$

Ici n_0 est le nombre de molécules dans l'unité de volume du cristal, n le nombre d'atomes qui du fait des fluctuations acquièrent l'énergie w, c'est-à-dire l'énergie suffisante pour que l'atome puisse quitter le nœud du réseau (énergie de formation de la lacune).

La formule donnée permet d'établir la concentration relative des lacunes à des températures variées. Ainsi, pour $T = 1000$ K le rapport n/n_0 est proche de 10^{-5} : à chaque 100 mille atomes occupant leurs places respectives dans le réseau il correspond un nœud vide, une lacune.

La concentration d'atomes interstitiels est beaucoup plus faible, car tout atome quittant un nœud du réseau ne vient pas obligatoirement occuper la position interstitielle.

§ 122. Propriétés mécaniques des solides. Déformations

On appelle propriétés mécaniques les propriétés des solides déterminant leur faculté de modifier leur forme (se déformer) sous l'action des forces mécaniques extérieures et de résister à la destruction par ces forces.

La déformation du solide est le résultat de la modification sous l'action d'une force extérieure de la disposition mutuelle des particules qui le composent ainsi que des distances qui les séparent.

29—0960

La déformation est dite *élastique* si cette dernière disparaît avec la cessation de l'action de la force qui l'a engendrée. Elle est dite *plastique* si elle se conserve une fois la charge levée. Tous les solides subissent des déformations élastiques et plastiques suivant la grandeur des forces appliquées. Pour des forces suffisamment faibles, les solides subissent des déformations élastiques. Il est clair que les pièces d'installations techniques et de machines, etc., destinées à une longue durée de travail ne doivent subir que des déformations élastiques.

Déformation élastique. Quand on applique à un corps solide des forces extérieures de manière que les différentes parties du corps effectuent des mouvements différents, les particules du cristal se déplacent alors les unes par rapport aux autres. C'est en quoi réside le phénomène de *déformation* des corps. Comme au cours de ce processus la disposition des particules ainsi que leurs distances mutuelles se modifient, cela entraîne une modification de la forme du corps ou de son volume ou des deux ensemble. D'ailleurs la déformation avec variation de volume est propre non seulement aux corps solides mais également aux corps liquides et gazeux: la dilatation et la compression sont des déformations avec variation de volume.

La modification de la disposition et des distances mutuelles des particules se traduit par l'apparition de *forces élastiques* dirigées de manière à pouvoir rétablir la forme et le volume initial et, partant, la configuration initiale des particules. Ces forces s'exercent à l'intérieur du corps déformé, entre ses éléments, ainsi que sur les autres corps en contact avec lui. Ces forces sont dirigées contre les forces extérieures ayant entraîné le mouvement des particules. Si le corps, malgré l'action des forces extérieures, n'acquiert pas d'accélération, les forces élastiques équilibrent alors les forces extérieures auxquelles on donne le nom de charge. Dans ce cas les déformations sont dites *statiques*. On les examinera dans ce paragraphe.

Le rapport entre la grandeur de la déformation et les forces qu'elle a entraînées (ou, ce qui revient au même, les forces extérieures auxquelles elles sont égales en valeur absolue) est régi par la *loi de Hook* qui peut être énoncée sommairement ainsi: *la force est proportionnelle à la déformation*. Pour exprimer cette loi quantitativement, on doit définir au préalable les grandeurs exprimant les déformations et les forces.

L'expérience montre que si l'on dégage dans le corps déformé une surface quelconque, la déformation définit alors non pas la force s'exerçant sur cette surface mais le rapport de cette force à l'aire de cette surface. Ce rapport p, égal à F/S, où F est la force, S l'aire de la surface, est appelé *contrainte*. Il se mesure en des unités analogues à la pression. Par le nom de « force » on entendra dans la loi de Hook la contrainte. Il faut noter qu'on se limitera ici à l'étude des déformations des corps isotropes.

Si l'on note par la lettre ε la grandeur caractérisant la déformation (pour des déformations différentes ce seront des grandeurs différentes), la loi de Hook peut être écrite sous la forme:

$$\frac{p}{\varepsilon}=\text{const.} \tag{122.1}$$

La constante égale au rapport de la contrainte à la grandeur de la déformation est appelée *module* de déformation élastique considérée (ce terme a été introduit par Young qui a donné à la loi de Hook une forme mathématique).

Les déformations subies par le solide sous l'action de l'application d'une charge se réduisent à deux formes fondamentales, conformément à ce que toute force appliquée à une surface peut être réduite à deux composantes: l'une perpendiculaire à la surface et l'autre parallèle à cette surface. La première entraîne la déformation appelée *extension* ou *compression*. Ce genre de déformation se caractérise par la variation de volume sans modification de la forme du corps. La seconde composante (parallèle à la surface) entraîne une déformation de *cisaillement*. Dans une déformation de cisaillement, c'est la forme du corps qui varie, le volume restant inchangé.

Si la composante de la contrainte, parallèle à la surface, est nulle, on aura alors une déformation d'extension-compression pure. Si c'est la composante normale de la contrainte qui est nulle, la déformation sera un cisaillement pur.

Outre les déformations mentionnnées, on rencontre souvent deux autres formes de déformation dont le rôle est important: la torsion et la flexion. La première se réduit à une déformation de cisaillement et la seconde à une déformation d'extension-compression (ou de traction-compression).

§ 123. Déformation d'extension-compression. Cisaillement.

Traction et compression unilaterale. Soit une tige cylindrique de longueur l et de superficie de la section transversale S soumise à l'action de la force F dirigée parallèlement à l'axe, comme c'est montré à la figure 168. Sous l'action de cette force la longueur de la tige augmente d'une certaine grandeur Δl (si l'on inverse la direction des forces, la longueur diminuera au lieu de s'accroître). Mais cet allongement Δl ne peut servir de caractéristique de la déformation. La force s'exerçant sur chaque unité de longueur de la tige, l'allongement total dépendra de la longueur l et sera défini non seulement par la contrainte exercée mais également par la longueur primitive de l'échantillon.

Pour la grandeur de déformation il faut choisir dans ce cas le rapport de l'allongement Δl à la longueur l, qui ne dépend plus de l. Ce rapport porte le nom *d'allongement relatif* de la tige. En utilisant

cette caractéristique de la déformation de la traction unilatérale (la compression ne signifiant que la déformation a changé de signe avec la variation du sens de la force), on peut écrire la loi de Hook sous la forme : $\frac{p}{\Delta l/l} = E$ ou

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{p}{E}. \qquad (123.1)$$

La grandeur E est appelée *module d'Young* ou module d'élasticité et est une des caractéristiques fondamentales des propriétés élastiques du solide. Sa dimension coïncide avec celle de la pression.

Quelquefois le module d'Young est défini comme une grandeur de la contrainte doublant la longueur de l'échantillon subissant la traction. Cela s'ensuit du fait que si l'on pose dans (123.1) $\frac{\Delta l}{l} = 1$ (ce qui veut dire que la longueur de l'échantillon double), on aura alors $p = E$.

Cette définition du module d'Young a un caractère abstrait, car en réalité la dépendance linéaire de la déformation de la contrainte



Fig. 168.

exprimée par l'équation (123.1) ne s'observe que *pour des déformations très petites* $\left(\frac{\Delta l}{l} \ll 1\right)$. Il ne peut donc s'agir du doublement de la longueur de l'échantillon du solide, car bien avant d'atteindre une telle déformation l'échantillon se détériorera ! Plus encore, bien avant la détérioration de l'échantillon sa déformation cesse de varier linéairement avec la contrainte et, par suite, la notion même de module d'Young perd sa signification.

L'équation (123.1) peut être écrite sous une autre forme :

$$\frac{\Delta l}{l} = Kp, \quad \text{où } K = \frac{1}{E}. \qquad (123.1a)$$

Le coefficient K, égal à l'inverse du module d'Young, porte le nom de *coefficient d'élasticité* (il est aussi quelquefois appelé coefficient de traction unilatérale). De la formule (123.1a) il s'ensuit que ce coefficient est numériquement égal à l'allongement de la tige dû à une contrainte égale à l'unité.

Dans une traction ou une compression unilatérale la longueur de la tige ne varie pas seule, car ses dimensions transversales ou son rayon varient également : dans une compression le rayon augmente et dans une traction il diminue. Si l'on caractérise cette déformation

également par la variation relative du rayon $\frac{\Delta r}{r}$, on peut alors écrire :

$$\frac{p}{\Delta r/r}=M',$$

où M' est le coefficient de proportionnalité qu'on peut appeler *module de compression transversale dans une traction longitudinale.* Il est évident qu'entre $\frac{\Delta l}{l}$ et $\frac{\Delta r}{r}$ il doit exister une liaison simple. Elle s'exprime par le fait que leur rapport est une grandeur constante pour la substance considérée :

$$\frac{\Delta r}{r}\Big/\frac{\Delta l}{l}=\mu.$$

La constante μ est égale au rapport de l'allongement transversal à l'allongement longitudinal et est appelée *coefficient de Poisson.* La valeur du coefficient de Poisson détermine évidemment la variation de volume de l'échantillon déformé.

Si le volume du corps demeurait inchangé avec la déformation du corps, c'est-à-dire si la variation de la longueur Δl de l'échantillon était compensée par la variation correspondante du rayon (pour un échantillon cylindrique), on aurait l'égalité

$$\mu=\frac{1}{2}.$$

En effet, le volume de l'échantillon $V=\pi r^2 l$, où r est le rayon du cylindre, l sa longueur. La variation de volume

$$\Delta V=\pi\,(2lr\Delta r+r^2\Delta l).$$

Pour que $\Delta V=0$, il faut que

$$2lr\Delta r=-r^2\Delta l,$$

d'où

$$\frac{\Delta r}{r}=-\frac{1}{2}\frac{\Delta l}{l},\quad \text{c'est-à-dire } |\mu|=\frac{\Delta r}{r}\Big/\frac{\Delta l}{l}=\frac{1}{2}.$$

En réalité le coefficient de Poisson est, pour toutes les substances, inférieur à 1/2 et est proche de 0,30, c'est-à-dire que dans une déformation linéaire le volume du corps augmente (pour un bouchon de liège, le coefficient de Poisson est égal à zéro).

Traction et compression triaxiale (volumétrique). Cette sorte de déformation ne diffère pas par sa nature de celle qu'on vient d'étudier et apparaît au cas où la force s'exerçant sur le corps est répartie suivant toute sa surface (fig. 169).

Sur la base des considérations mentionnées plus haut, il faut adopter pour la grandeur de la déformation la variation relative de volume, autrement dit la grandeur $\frac{\Delta V}{V}$. Selon la loi de Hook on peut donc écrire :

$$\frac{p}{\Delta V/V}=M. \tag{123.2}$$

La constante M est le *module de la compression* (traction) *triaxiale.* De même que le module d'Young, ce module est égal numériquement à la contrainte doublant le volume du corps (quelquefois le module M est encore appelé module de déformation volumétrique).

Ecrivons la formule (123.2) sous la forme :

$$\frac{\Delta V}{V} = \chi p.$$

Le coefficient χ, égal à l'inverse du module de compression triaxiale, est appelé *coefficient de compression triaxiale.* Il est évident que ce coefficient est très faible pour les corps solides (de l'ordre de 10^{-6} atm^{-1}).

La compression ou la traction triaxiale peut évidemment être considérée comme la somme de trois déformations unilatérales de

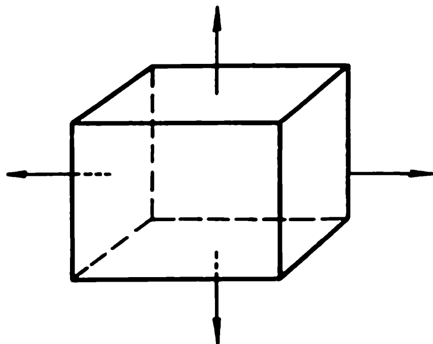


Fig. 169.

compression-traction (si ces dernières sont petites). Aussi les modules M et E sont-ils liés l'un à l'autre de façon simple. Il est facile de

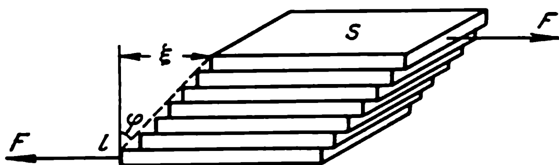


Fig. 170.

s'assurer que si le coefficient de Poisson est nul, alors $E = 3M$. Les deux modules sont mutuellement égaux pour $\mu = 1/3$.

Déformation de cisaillement. Ce type de déformation apparaît sous l'action des forces appliquées à deux arêtes du corps diagonalement opposées (fig. 170). Ce système de forces engendre un déplace-

ment des couches planes, parallèles à la direction des forces, l'une par rapport à l'autre. On voit sur le dessin que les arêtes marginales se déplacent à une certaine distance ξ. Si primitivement la longueur de l'échantillon est l, la grandeur de la déformation peut alors se caractériser par le rapport ξ/l. Comme ce rapport pour un ξ petit est φ, φ étant l'angle de cisaillement des plans, on adopte pour mesure de la déformation précisément cet angle. La loi de Hook peut donc être écrite sous la forme

$$\frac{p}{\varphi}=G, \qquad (123.3)$$

où p est la contrainte. La constante G est dite *module de cisaillement*. Comme les autres modules des déformations élastiques, il est mesuré en unités de pression.

La constante représentant l'inverse du module de cisaillement est appelée *coefficient de cisaillement*. Numériquement ce coefficient est égal à l'angle de cisaillement engendré par une contrainte égale à l'unité, tandis que le module de cisaillement est égal à la contrainte entraînant un cisaillement d'angle égal à un radian.

Comme il a déjà été noté, la déformation de cisaillement ne s'accompagne pas de variation du volume du corps déformé.

§ 124. Liaison entre les modules d'élasticité

Les modules d'élasticité et de cisaillement sont naturellement liés l'un à l'autre, vu qu'ils caractérisent un même phénomène: le réarrangement des atomes dans le réseau sous l'action d'une charge extérieure. On trouvera les relations liant les modules d'élasticité en examinant le cas général de l'action des forces quelconques sur un corps.

Soit un corps en forme de cube auquel sont appliquées des forces quelconques. Chacune de ces forces peut être décomposée suivant les trois axes de coordonnées. Désignons par p_x, p_y et p_z les contraintes s'exerçant suivant les axes X, Y et Z. Chacune d'elles se traduit par un allongement correspondant:

$$\left.\begin{array}{lll}\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x=\lambda_x, & \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y=\lambda_y, & \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_z=\lambda_z; \\ \lambda_x=\frac{p_x}{E}, & \lambda_y=\frac{p_y}{E}, & \lambda_z=\frac{p_z}{E}.\end{array}\right\} \qquad (124.1)$$

Il faut toutefois tenir compte de ce que chaque allongement le long de l'axe s'accompagne d'une compression transversale le long des deux autres axes. C'est ainsi que l'allongement λ_x s'accompagne de la compression le long de l'axe Y égale à $\mu\lambda_x$ et le long de l'axe Z également égale à $\mu\lambda_x$. De même, la contrainte p_y se traduit non seu-

lement par l'allongement λ_y, mais aussi par des compressions $\mu\lambda_y$ suivant les axes X et Z, suivant les axes X et Y les compressions engendrées étant $\mu\lambda_z$.

Il faut donc de l'expression de l'allongement λ soustraire les compressions suivant les axes perpendiculaires correspondants. Les formules de l'allongement le long des axes prendront alors la forme:

$$\left.\begin{aligned}\lambda_x&=\frac{p_x}{E}-\mu\lambda_z-\mu\lambda_y=\frac{p_x-\mu(p_z+p_y)}{E},\\ \lambda_y&=\frac{p_y}{E}-\mu\lambda_z-\mu\lambda_x=\frac{p_y-\mu(p_z+p_x)}{E},\\ \lambda_z&=\frac{p_z}{E}-\mu\lambda_x-\mu\lambda_y=\frac{p_z-\mu(p_x+p_y)}{E}.\end{aligned}\right\} \tag{124.2}$$

Ces expressions fournissent sous une forme générale les grandeurs de la déformation suivant les axes X, Y et Z.

Supposons maintenant que $p_x = p_y = p_z$ (compression hydrostatique). L'expression de $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x$ prend alors la forme:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x=\lambda_x=\frac{p-2\mu p}{E}=(1-2\mu)\frac{p}{E}. \tag{124.3}$$

Des expressions analogues sont obtenues pour λ_y et λ_z. Il s'ensuit que dans une compression triaxiale (hydrostatique) l'allongement le long de l'un des axes est égal à $(1-2\mu)\frac{p}{E}$, tandis que dans une compression unilatérale (uniaxiale) il est égal à p/E (suivant la direction de la contrainte).

De la formule (124.3) il est facile de tirer l'expression de la variation relative du volume pour toute déformation ainsi que le lien entre le module de déformation volumétrique et le module d'Young.

Soit un corps de forme de parallélépipède rectangle aux arêtes l_x, l_y et l_z soumis à une déformation. Son volume est évidemment $V = l_x l_y l_z$. Sous l'action des contraintes appliquées p_x, p_y et p_z le volume du corps varie de la grandeur:

$$\Delta V = \Delta(l_x l_y l_z) = l_y l_z \Delta l_x + l_z l_x \Delta l_y + l_x l_y \Delta l_z.$$

La variation relative du volume sera dans ce cas égale à

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{\Delta l_x}{l_x}+\frac{\Delta l_y}{l_y}+\frac{\Delta l_z}{l_z}.$$

En utilisant la formule (124.3), on obtient que dans une traction ou une compression triaxiale, quand $p_x = p_y = p_z = p$, la variation relative du volume est:

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{3(1-2\mu)p}{E}.$$

Or comme,

$$\frac{p}{\Delta V/V}=M,$$

le module de déformation volumétrique M est donc relié au module d'Young E par la relation

$$M=\frac{E}{3(1-2\mu)}.$$

La déformation de cisaillement ne s'accompagne pas, comme on le sait, d'une variation de volume. Cela signifie que

$$\frac{\Delta V}{V}=\lambda_x+\lambda_y+\lambda_z=0.$$

Portons dans cette formule au lieu de λ_x, λ_y et λ_z leurs valeurs tirées de la formule (124.2). Alors

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{p_x(1-2\mu)+p_y(1-2\mu)+p_z(1-2\mu)}{E}=0,$$

ou

$$p_x+p_y+p_z=0.$$

C'est seulement pour un tel choix de contraintes que la déformation de cisaillement est possible. Il suit de l'équation $p_x+p_y+p_z=0$ que

$$p_x=-(p_y+p_z).$$

Portant dans (124.2) cette expression de p_x, il vient :

$$\lambda_x=\frac{p_x+\mu p_x}{E}=\frac{1+\mu}{E}p_x. \qquad (124.4)$$

$\lambda_x=\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x$ est le rapport du déplacement de l'arête dans le cisaillement à la longueur de cette arête. Il est, comme il est aisé de le voir, égal à la moitié de l'angle de cisaillement (pour de petits déplacements) et caractérise la déformation de cisaillement, de sorte que la formule (124.4) peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\varphi}{2}=\frac{1+\mu}{E}p_x,$$

ou

$$G=\frac{p_x}{\varphi}=\frac{E}{2(1+\mu)}.$$

Cette formule fournit précisément la relation entre le module de cisaillement, le module d'Young et le coefficient de Poisson.

Le tableau 19 donne les valeurs des modules d'élasticité de diverses substances.

Tableau 19

Substance	Module d'Young $E \cdot 10^{-10}$, N/m²	Module de cisaillement $G \cdot 10^{-10}$, N/m²	Coefficient de Poisson
Aluminium	7,4	2,5	0,34
Cuivre	12	4,4	0,34
Plomb	1,6	0,6	0,44
Platine	17	6,3	0,39
Tungstène	39	15,0	—
Nickel	21	7,8	0,30
Acier	22	8,0	0,28
Bronze	12	4,4	0,38
Quartz	5,4	3,0	—

§ 125. Déformation élastique et dilatation thermique

Les propriétés élastiques du solide doivent être mises en rapport avec la dilatation thermique, car par sa nature la dilatation thermique est aussi une déformation, quoique engendrée par une charge non mécanique (voir § 139). La variation des dimensions et du volume du corps qu'entraîne la dilatation thermique ou l'action d'une force extérieure est en fin de compte également due aux forces d'interaction interatomiques.

La liaison entre les propriétés élastiques et la dilatation thermique se dégage du fait que la variation du volume, entraînée par la traction ou la compression sous l'effet d'une charge, doit s'accompagner d'un travail égal, comme on le sait, au produit de la pression (contrainte) par la variation de volume. Or ce travail est égal à la différence des capacités calorifiques à pression et à volume constants. C'est précisément cette grandeur qui peut être exprimée en fonction du coefficient de dilatation thermique et du module d'Young. Des considérations thermodynamiques conduisent à la formule suivante qui relie ces grandeurs [voir (72.4) et (95.5)]:

$$C_p - C_V = TE\beta^2 V. \qquad (125.1)$$

T est ici la température, E le module d'Young, β le coefficient de dilatation thermique volumétrique, V le volume molaire de la substance.

Vu que pour des corps isotropes β est égal à 3α, où α est le coefficient de dilatation linéaire, la formule (125.1) peut être écrite sous la forme:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 TEV. \qquad (125.2)$$

Le module ou le coefficient de cisaillement n'entrent pas dans la formule, car la déformation de cisaillement ne s'accompagne pas d'une variation de volume.

Les formules (125.1) et (125.2) peuvent servir au calcul de la valeur de C_V, si est connue la capacité calorifique C_p, qui ne se détermine que par l'expérience.

Notons que la différence $C_p - C_V$ au cas des solides, comme dans celui des liquides et des gaz, est égale au travail fourni au cours de la dilatation de 1 mole de substance (si, bien entendu, C_p et C_V sont des chaleurs molaires) pour un échauffement de un degré. Toutefois, pour les solides, il n'est plus égal à R (comme pour les gaz parfaits), parce que pour les solides le travail au cours de la dilatation thermique est engendré pour l'essentiel par des forces moléculaires et non pas par la pression extérieure.

§ 126. Dépendance de la déformation de la contrainte

Posteffet de l'élasticité. Les déformations élastiques étudiées plus haut se distinguent par le fait qu'elles suivent rigoureusement les contraintes appliquées au corps, augmentant avec ces dernières et disparaissant aussitôt qu'elles cessent d'agir. Or ces déformations sont loin de s'observer toujours, même pour des valeurs de contraintes qui ne déclenchent pas encore de déformations plastiques.

Dans certains cas on peut observer que le corps continue à se déformer même après la cessation de l'accroissement de la contrainte qui lui est appliquée, tandis qu'après la suppression de la charge la déformation ne disparaît pas aussitôt mais progressivement. La déformation retarde pour ainsi dire sur la contrainte qui l'a engendrée : le corps continue à se déformer après que la contrainte a cessé d'augmenter, et après la suppression de cette dernière ne revient à sa forme primitive qu'au bout d'un certain temps appelé *temps de relaxation*. Ce phénomène porte le nom de *posteffet d'élasticité*. La grandeur du posteffet d'élasticité et le temps de relaxation dépendent de la température, et pour des températures suffisamment basses, une fois la charge levée, la déformation ne disparaît plus et acquiert le caractère d'une déformation plastique.

Le posteffet d'élasticité semble être en relation avec l'imperfection de la structure des cristaux (même des monocristaux). Comme l'a montré A. F. Ioffé, le posteffet d'élasticité ne se manifeste pas pour les monocristaux parfaits.

Déformation plastique. On a indiqué ci-dessus que la déformation élastique se caractérise par sa réversibilité : la déformation disparaît avec la levée de la contrainte qui l'a engendrée. C'est pour cette déformation que se justifie la loi de Hook exprimant la dépendance linéaire de la déformation de la contrainte.

L'expérience montre que la déformation reste élastique, c'est-à-dire qu'elle reste réversible, jusqu'à une valeur bien déterminée de la contrainte de déformation pour la substance considérée. L'augmentation subséquente de la contrainte se traduit par un accroissement de la déformation plus rapide que l'accroissement linéaire.

La contrainte maximale pour laquelle la déformation continue à rester élastique est dénommée *seuil d'élasticité*. La figure 171 exprime la dépendance obtenue expérimentalement des déformations en fonction des contraintes p.

La déformation élastique s'observe bien entendu jusqu'à la valeur de la contrainte p_0. Pour des valeurs de la contrainte supérieures à p_0 la droite devient une courbe. La loi de Hook cesse de s'appliquer et la déformation n'est plus élastique. Si l'on augmente la contrainte jusqu'à la valeur q, par exemple, pour laquelle la déformation est OC', puis on diminue progressivement la contrainte jusqu'à ce qu'elle s'annule, la déformation diminuera également mais suivant la droite BC, et non pas suivant la courbe BAO. Après la suppression complète de la contrainte, le corps demeure déformé de la grandeur OC (*déformation résiduelle*). La déformation n'est plus réversible. Une telle déformation est dite *plastique*.

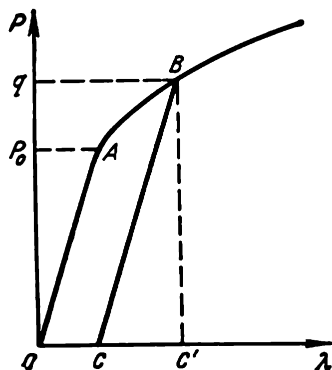


Fig. 171.

Pour nombre de solides, à des contraintes dépassant de peu le seuil d'élasticité, la déformation *continue à croître*, la contrainte *ne variant plus*: on dit que le matériau « s'écoule ». Cette valeur de la contrainte est appelée *limite d'écoulement* ou *seuil de fluidité*. Dans ce cas la relation déformations-contraintes a l'aspect montré à la figure 172,*c*. Le secteur horizontal de la courbe porte le nom d'aire d'écoulement.

L'accroissement subséquent de la contrainte aboutit en fin de compte à la désagrégation du corps déformé (dans une contrainte de traction, à la rupture). La grandeur de cette contrainte est appelée *charge de rupture* (ou limite de résistance) de la substance.

L'aspect de la courbe $p = f(\lambda)$ dans le domaine précédant la désagrégation varie suivant le matériau considéré. Sur la figure 172 on a donné quelques exemples caractéristiques de ces courbes (la désagrégation y est figurée par une croix). Sur ces courbes on voit que pour certaines substances (bronze, laiton) on n'observe presque pas de fluidité (voir fig. 172,*b*). Pour d'autres le seuil d'élasticité et la limite de résistance sont très rapprochés l'un de l'autre. Pour ces substances (fonte, acier trempé) les déformations plastiques sont pra-

tiquement impossibles: la déformation élastique s'achève directement par une rupture (fig. 172,*a*). Ces substances sont dites fragiles. Les courbes de déformation acquièrent parfois un aspect inattendu, comme sur la figure 172,*d* et *e*.

Un phénomène très intéressant lié à la déformation plastique s'observe avec une mise en charge répétée du corps une fois (ou plusieurs) soumis déjà à la déformation plastique. Soit un corps ayant été soumis à une déformation par application d'une charge dépassant le seuil d'élasticité, par exemple de la charge égale à q, comme c'est montré sur la figure 171. Après la levée de la charge le corps devient, comme on l'a vu, déformé, la déformation résiduelle étant égale à OC

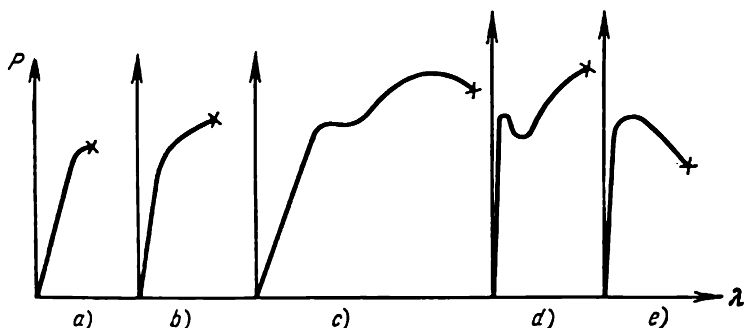


Fig. 172.

(voir fig. 171). Si, maintenant, on soumet à une nouvelle charge ce corps plastiquement déformé, alors, avec l'accroissement de la contrainte, la déformation augmentera de nouveau suivant la loi de Hook et même avec un module d'Young identique (autrement dit, avec la même pente de la droite). Mais le seuil d'élasticité sera cette fois plus grand qu'avec la première mise en charge. Le nouveau seuil d'élasticité sera à peu près égal à la contrainte maximale par laquelle s'est achevée la première déformation. La figure 173 représente cette nouvelle mise en charge, la déformation résiduelle de la première mise en charge étant prise pour zéro. La limite d'élasticité sera maintenant q et non p_0. La partie BD de la courbe représentée sur la figure 173 est le prolongement du secteur AB de la courbe de la figure 171.

La déformation plastique aboutit donc ainsi à l'élévation du seuil d'élasticité du matériau, c'est-à-dire à sa consolidation. Dans la pratique on utilise largement ce phénomène pour les métaux et les alliages.

Le processus se déroulant au cours de la déformation plastique et aboutissant à la consolidation du matériau porte le nom d'*écrouis-*

sage, quant à l'état du corps consolidé par la déformation plastique il est appelé état écroui.

Traitement thermique. La consolidation obtenue par déformation plastique peut être éliminée en soumettant le corps déformé à un long échauffement à une température suffisamment élevée. Après ce traitement thermique, appelé *recuit*, le seuil de fluidité antérieure est rétabli, les contraintes résiduelles qui auraient pu apparaître au cas où la déformation était non homogène sont levées dans le corps. Toutefois la forme et les dimensions du corps ne sont pas restituées par le recuit.

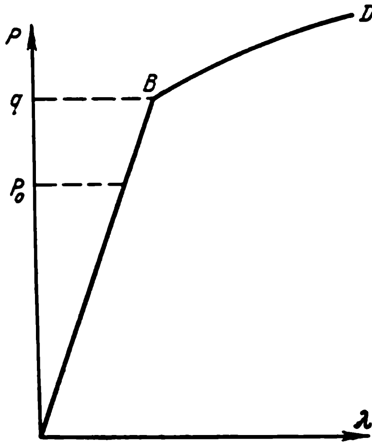


Fig. 173.

Une autre forme de traitement thermique, dite *trempe*, se traduit pour certains alliages, par exemple pour l'acier, non pas par l'abaissement du seuil de fluidité mais par son élévation, c'est-à-dire par une consolidation. La trempe consiste à porter le corps à une température élevée puis à le refroidir brusquement par immersion dans de l'eau ou de l'huile.

Quelquefois (pour certains aciers, alliages des métaux non ferreux) la trempe est suivie d'un nouveau traitement thermique : un second échauffement jusqu'à une température plus basse que la température de la trempe. Ce traitement thermique porte le nom de *revenu* ou de *durcissement artificiel*.

On utilise dans l'industrie métallurgique différentes formes de traitement thermique permettant d'améliorer les propriétés des métaux et des alliages.

Il est intéressant de noter que la trempe n'aboutit à la consolidation que des alliages. Les métaux purs ne tolèrent pas la trempe, c'est-à-dire qu'ils ne durcissent pas après un tel traitement.

Notons à ce propos que les métaux purs possèdent des propriétés qui se distinguent fortement de celles des métaux contenant des impuretés, ainsi que de celles des alliages. Ces différences consistent en ce que les métaux purs sont beaucoup moins durs, possèdent un seuil d'élasticité très bas, ne tolèrent pas la trempe et, en général, présentent des propriétés mécaniques très inférieures à celles des alliages. Ce fait est connu depuis la haute antiquité ; les premiers outils métalliques étaient fabriqués non pas à partir du métal pur (le cuivre), mais à partir d'un alliage de cuivre et d'étain, le bronze, dont la résistance et la dureté sont beaucoup plus grandes. Il en est

de même des corps à structure cristalline parfaite : les monocristaux ont des propriétés mécaniques inférieures à celles des polycristaux de la même substance.

On verra plus loin la raison de cette propriété, ainsi que de beaucoup d'autres propriétés dépendant de la déformation plastique.

§ 127. Mécanisme de la déformation plastique

La déformation élastique consiste dans ce que l'application des forces extérieures se traduit par un faible déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre, ce qui, à son tour, entraîne un rétablissement d'équilibre dans le cristal, cette fois entre les forces d'attraction et de répulsion des atomes et les forces extérieures.

En ce qui concerne la déformation plastique, sa nature ainsi que son mécanisme ne sont pas encore complètement élucidés, bien que les phénomènes tels que la consolidation des corps plastiquement déformés, le traitement thermique, etc. soient non seulement connus mais même utilisés depuis des milliers d'années.

On peut toutefois considérer comme établi qu'à la différence de la déformation élastique, avec laquelle les atomes ne s'écartent que très faiblement de leur position d'équilibre, dans la déformation plastique il s'effectue un glissement mutuel des couches cristallines (fig. 174).

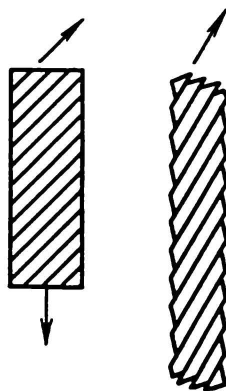


Fig. 174.

Ces glissements suivant les plans atomiques sont « responsables » non seulement de la déformation de cisaillement mais, en général, de toutes les déformations, y compris les déformations de traction. On en trouve la confirmation dans les *bandes* dites de *glissement* observées au microscope à la surface des monocristaux plastiquement déformés et représentant les lignes d'intersection des plans de glissement avec la surface du cristal.

Dans nombre de cas il est possible d'observer une variation de la forme de la section transversale des tiges étirées, des stries tracées à leur surface, c'est-à-dire ce à quoi il est naturel de s'attendre avec un étirement s'accompagnant d'un glissement des couches cristallines les unes sur les autres. Le glissement des couches s'effectue essentiellement suivant les plans de clivage dont la « population » atomique est la plus grande.

Ainsi donc la déformation plastique est en rapport avec des glissements, c'est-à-dire avec le déplacement des plans cristallins. Il faut évidemment pour cela qu'agissent des forces tangentielles par rapport à ces plans. Ces forces se manifestent toujours quand on applique

des charges de déformation extérieures. En effet, quelle que soit la direction de la force extérieure il se trouvera toujours dans le cristal des plans de glissement le long desquels agira une composante de cette force extérieure, de sorte qu'un déplacement est toujours possible même avec une déformation de traction.

L'écoulement plastique (fluage) commence, comme on le sait, à partir d'une certaine valeur de la contrainte (seuil de fluidité). Il s'ensuit donc que les glissements suivant des plans cristallins ne commencent également qu'après une valeur bien déterminée de la contrainte tangentielle à ces plans. Il est bien entendu que cette valeur critique de la contrainte (appelée *contrainte de cisaillement*) n'est pas nécessairement égale à la limite d'élasticité, car c'est seulement une certaine composante de la contrainte extérieure qui s'exerce le long des plans. Au début, le glissement s'effectue le long du plan cristallin sollicité par la plus grande composante de la force appliquée. Suivant les autres plans, le glissement ne commence que quand la contrainte y devient critique.

Tel est en gros le mécanisme de la déformation plastique. L'écoulement plastique se réduisant, en fin de compte, au déplacement des couches atomiques, il est possible d'évaluer approximativement pour quelles contraintes doit commencer le glissement au sein d'un cristal et, partant, débuter la déformation plastique, c'est-à-dire quel doit être le seuil d'élasticité du cristal.

Examinons pour cela le schéma du processus de glissement dans un cristal parfait, représenté sur la figure 175. On a dessiné sur la figure 175,*a* un cristal parfait encore non déformé par un cisaillement. Il faut s'imaginer qu'aux points d'intersection des lignes se disposent des atomes et que le cristal se continue dans la direction perpendiculaire au plan du dessin. On a montré par des flèches les directions des contraintes de cisaillement. La ligne en pointillé *AA* est la surface de glissement. Avant le glissement (voir fig. 175,*a*) le cristal est en équilibre. Quand, sous l'action des contraintes, une moitié du cristal se déplacera par rapport à l'autre à la distance égale à la constante du réseau (voir fig. 175,*c*), le cristal sera de nouveau en équilibre, car l'arrangement mutuel des atomes sera le même que primitivement. Dans les deux cas la contrainte de cisaillement est nulle.

Mais elle est également nulle quand les atomes qui se déplacent occupent la position intermédiaire, dans la position d'atomes symétrique par rapport aux atomes voisins. Il s'ensuit que la force (la contrainte p) de cisaillement est une fonction périodique x (voir fig. 175,*b*) de période égale à la constante de réseau a. En adoptant pour fonction périodique la plus simple de ces dernières, la sinusoïde, on peut de façon la plus grossière considérer que

$$p = p_{\max} \sin \frac{2\pi x}{a}.$$

Si $p < p_{max}$, alors, avec la cessation de l'action de cette contrainte, l'atome reviendra dans sa position primitive et, par suite, il n'y aura pas de glissement. Il ne se produira que pour $p = p_{max}$. Donc p_{max} est la contrainte de cisaillement critique, nécessaire au glissement. Elle doit être voisine en grandeur du seuil d'élasticité.

Pour des x/a petits, on peut considérer que $\sin\frac{2\pi x}{a} = \frac{2\pi x}{a}$. On a donc

$$p = 2\pi p_{max}\frac{x}{a}.$$

Mais $x/a \approx \gamma$, où γ est l'angle de cisaillement (voir fig. 175,*b*). Par suite,

$$p = 2\pi\gamma p_{max}.$$

D'un autre côté, on sait que dans la déformation de cisaillement le rapport p/γ, c'est-à-dire le rapport de la contrainte à l'angle de

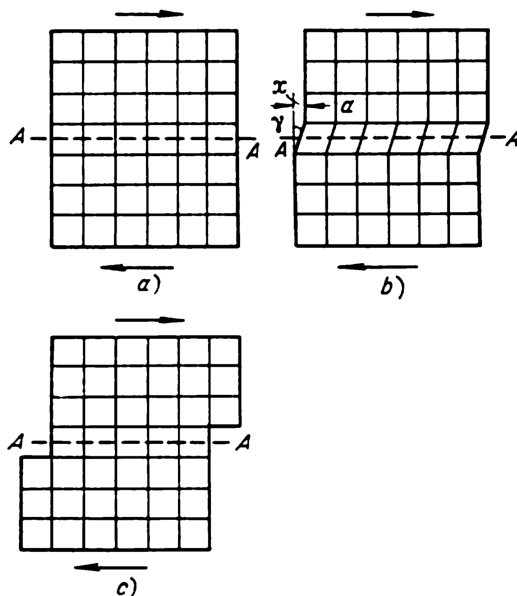


Fig. 175.

cisaillement, est égal au module de cisaillement G. Donc

$$G = 2\pi p_{max} \quad \text{ou} \quad p_{max} = G/2\pi.$$

Or le module de cisaillement est numériquement égal, comme on le sait, à la contrainte engendrant le déplacement de l'angle de 1 radian. Cela signifie que tant que la contrainte est inférieure à $G/2\pi$ il n'y a pas de glissement et il ne doit donc pas y avoir de déformation plastique (la formule $p/\gamma = G$ exprimant la loi de Hook).

Il s'ensuit que pour une contrainte égale à $G/2\pi$ l'angle de cisaillement sera d'environ 1/6 rad, c'est-à-dire à peu près de 9,5°. Si cet angle est plus petit, par exemple de 9°, il n'y aura pas de déformation plastique. Etant donné que la déformation plastique correspond au cas montré sur la figure 175,*c* (le glissement s'est réalisé), quand $\gamma = 90°$, cela signifie que la déformation peut atteindre à peu près 15° sans qu'un fluage se manifeste.

L'expérience montre, toutefois, que pour tous les monocristaux l'écoulement plastique commence avec des déformations des centaines et des milliers de fois inférieures à celle qu'on vient de calculer. Même pour des corps polycristallins, beaucoup plus solides que les monocristaux, le fluage débute à des angles de cisaillement égaux non pas à quelques degrés mais à un angle de cisaillement de quelques dixièmes de degré.

Ainsi donc la solidité des cristaux à la déformation plastique établie théoriquement s'avère beaucoup supérieure à celle observée expérimentalement. L'éclaircissement des raisons de cette divergence entre la théorie et l'expérience est un des principaux problèmes de la physique des déformations plastiques.

Au paragraphe suivant on prendra connaissance de la théorie tendant à expliquer cette divergence ainsi que d'autres phénomènes en rapport avec la déformation plastique.

§ 128. Dislocations dans les cristaux

Le calcul de la solidité théorique du cristal au cisaillement, donné plus haut, se rapporte à un cristal parfait, où l'arrangement des atomes est absolument régulier. C'est justement un tel cristal qui doit manifester une solidité inhabituellement grande, c'est-à-dire présenter un seuil de fluidité élevé (rappelons que la déformation plastique de traction peut également être réduite à une multitude de cisaillements en des petits domaines du cristal). Si l'expérience montre que la limite de fluidité du cristal réel est en fait beaucoup inférieure, il est naturel de supposer que la raison en est dans l'imperfection du cristal, dans l'existence de quelques altérations, c'est-à-dire de ce qu'on a appelé plus haut des défauts cristallins.

D'un autre côté, il est connu que, dans nombre de cas, les cristaux à défauts manifestes possèdent une solidité plus grande que les cristaux moins défectueux. Il est, par exemple, évident que les propriétés mécaniques de l'acier, c'est-à-dire du fer mélangé à du carbone, sont supérieures à celles du fer pur, qui ne présente pas le défaut de contenir des atomes étrangers dans son réseau. De même, un cristal déformé, c'est aussi un cristal altéré, présentant des défauts, or son seuil de fluidité est plus élevé que celui d'un cristal plus parfait n'ayant pas subi d'écrouissage. Il s'ensuit que tout défaut ne peut

être tenu pour cause de l'infériorité de la solidité par rapport à la solidité théorique.

Selon les conceptions actuelles, nombre de phénomènes liés aux déformations plastiques peuvent être expliqués en faisant appel à des défauts cristallins de nature particulière, les dislocations, dont

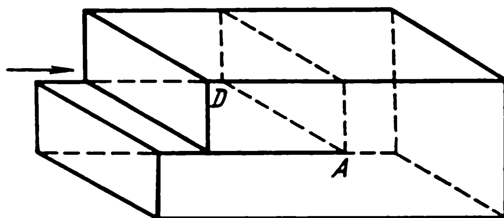


Fig. 176.

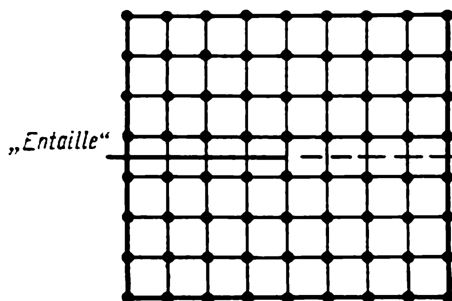


Fig. 177.

la description sommaire a été donnée plus haut (§ 121). Abordons maintenant plus près le problème des dislocations et de leurs propriétés.

Soit un cristal entaillé suivant l'un de ses plans jusqu'à la moitié de sa profondeur (fig. 176 et 177). Supposons maintenant que la partie se trouvant au-dessus de l'entaille soit comprimée dans la direction indiquée par la flèche, de manière que le plan atomique marginal de gauche se déplace à la distance égale à la constante de réseau (voir fig. 176), tandis que la partie inférieure (sous l'entaille) ne subit pas de déplacement. La ligne AD au sein du cristal est l'arête du cristal ayant subi le déplacement. Le domaine du cristal le long de cette ligne porte le nom de *dislocation en arête*. La figure 178 donne l'arrangement des atomes dans le plan perpendiculaire à la ligne AD (voir fig. 176). Sur la figure 178 on voit que le défaut de dislocation consiste dans le fait que l'atome C, disposé directement sur la ligne de

dislocation, est démuni de l'entourage normal d'atomes voisins typique pour les atomes du cristal.

On s'est représenté la dislocation comme l'aboutissement d'opérations de pensée irréelles d'entaille et de compression. Or, en réalité, les dislocations décrites peuvent apparaître dans le cristal de façon spontanée, comme le corollaire du mouvement irrégulier des atomes au cours du glissement, de la manière rappelant la formation de plis dans un tapis avec le déplacement non simultané de ses différentes parties. Les dislocations peuvent également se former au cours de la croissance du cristal, à partir du bain de fusion. On peut donc

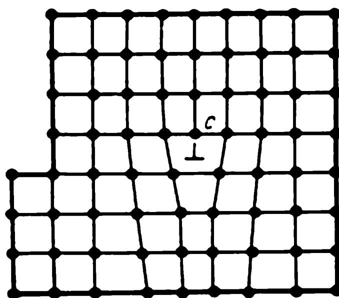


Fig. 178.

considérer que les dislocations sont propres à tout cristal, de la même manière que les autres défauts cristallins.

Une propriété importante des dislocations est leur faculté de se déplacer suivant le plan de glissement. Si l'on imagine que la dislocation représentée à la figure 178 se déplace vers l'arête droite du cristal, il est facile de voir que quand la dislocation aura atteint cette arête il s'y produira le même phénomène qu'au cours d'un glissement normal représenté sur la figure 175, c'est-à-dire que toute la partie supérieure du cristal se déplacera par rapport à la partie inférieure à la distance égale à la constante de réseau. On peut toutefois montrer que pour le déplacement de la dislocation il faut une contrainte beaucoup inférieure à celle exigée par un glissement courant. L'analogie nous est fournie de nouveau par les plis de tapis qu'il est plus facile de liquider en les déplaçant qu'en tirant le tapis par le bout.

Même si le cristal possédait une seule et unique dislocation, cette dernière conduirait également à une diminution multiple du seuil de fluidité du cristal.

La divergence entre les valeurs du seuil de fluidité du cristal obtenues par le calcul théorique et les mesures expérimentales peut donc être expliquée par l'existence de dislocations dans le cristal s'avérant parfait à tous les autres égards. La justesse de cette expli-

cation se confirme, à ce qu'il paraît, par des expériences avec des monocristaux obtenus dans des conditions excluant l'apparition de dislocations. Le seuil de fluidité des monocristaux fabriqués de cette manière s'est avéré très proche du seuil théorique, c'est-à-dire très élevé.

A l'accumulation de dislocations dans les cristaux contribuent beaucoup les fissures microscopiques à leurs surfaces. Ces fissures diminuent donc la résistance du cristal. Si par un procédé quelconque on élimine ces fissures, la résistance du cristal doit alors augmenter brusquement. Cela a été confirmé par l'expérience montée par A. F. Ioffé. L'expérience a été réalisée avec un cristal de sel gemme immergé dans de l'eau. En se dissolvant par la surface, le cristal avait presque complètement perdu ses fissures superficielles. La solidité mesurée s'est avérée de beaucoup supérieure à celle obtenue dans des conditions ordinaires (effet Ioffé).

La notion de dislocations permet d'expliquer également une série d'autres particularités concernant les propriétés mécaniques des solides.

Dislocations et écrouissage. Il s'ensuit de ce qui vient d'être exposé que la solidité du cristal dépend de la facilité avec laquelle se déplacent les dislocations. Moins il y a d'entraves au mouvement des dislocations, moins élevé doit être le seuil de fluidité du cristal.

Si, comme cela arrive toujours, il y a dans le cristal non pas une mais plusieurs dislocations, leur interaction entraîne une diminution de la mobilité des dislocations. Comme il a été montré par Frank et Read, on observe au cours de la déformation plastique une augmentation du nombre de dislocations. Et, par suite, dans leur mouvement, les dislocations sont obligées de se recouper mutuellement et, comme chaque dislocation constitue l'endroit où l'arrangement périodique dans le cristal est rompu, cette interpénétration engendre entre les dislocations des forces de répulsion et d'attraction. La mobilité des dislocations diminue donc et, partant, la solidité du cristal augmente. C'est justement pourquoi les cristaux se consolident au cours de la déformation plastique.

Dislocations et impuretés. L'adjonction d'impuretés à la substance de base entraîne généralement une augmentation de résistance et de solidité. Sous l'angle de la théorie des dislocations, cette solidification doit aussi être une conséquence de l'affaiblissement de la mobilité des dislocations. La présence d'impuretés conduit, en effet, à ce que le déplacement des dislocations se trouve entravé.

Il ressort clairement de ce qui a été dit sur les dislocations (voir fig. 178) que l'état des atomes dans le cristal de part et d'autre de la dislocation, au-dessus et au-dessous de la ligne de glissement est différent. Au-dessus de la ligne de dislocation, le réseau est quelque peu comprimé, tandis qu'au-dessous il est étiré. Pour cette raison les atomes de l'impureté s'accumulent de préférence dans la région des

dislocations : les atomes dont les dimensions sont inférieures à celles des atomes de la substance du réseau de base se disposent dans la partie comprimée, c'est-à-dire au-dessus de la ligne de dislocation, les atomes de dimension plus grande, au-dessous de cette ligne, dans la partie élargie. Cette accumulation des atomes de l'impureté autour des dislocations se traduit par la nécessité d'exercer une plus grande contrainte pour le déplacement de la dislocation. Or cela signifie que le corps se consolide. Comme le montre le calcul, il suffit d'un petit nombre d'atomes de l'impureté (de l'ordre de 0,01 % et même moins) pour que leur accumulation près de la dislocation se traduise par une consolidation. C'est la raison de l'influence importante exercée par une quantité même infime d'impuretés sur les propriétés mécaniques des solides.

C'est également la raison de la très faible solidité de l'alliage constitué d'un mélange de deux sortes d'atomes de dimensions presque identiques (par exemple, de l'or et de l'argent), car dans ce cas les atomes de l'impureté n'ont « aucune raison » de s'accumuler près des dislocations : en tout point du réseau leur énergie est à peu près la même.

Dislocations et traitement thermique. L'effacement des conséquences de l'écrouissage par la trempe, de même que les autres modifications des propriétés mécaniques, est aussi en rapport avec la modification de la mobilité des dislocations.

Dans le cas considéré la mobilité des dislocations s'accroît évidemment, parce que le seuil de fluidité s'abaisse. Cela provient de ce qu'avec l'élévation de la température, l'énergie cinétique des atomes augmentant, les atomes de l'impureté, accumulés autour des dislocations, par suite de la diffusion, quittent, du moins partiellement, leurs places près des dislocations et tendent à égaliser leur concentration dans tout le volume du corps. Il en résulte une plus grande mobilité des dislocations, tandis que le seuil de fluidité s'abaisse en conséquence en tendant vers la valeur qu'il avait avant la déformation.

Les phénomènes liés aux autres modes de traitement thermique (recuit, revenu) sont plus compliqués, car ils sont en rapport avec l'existence de différentes phases dans l'alliage. Ce livre n'a pas pour objectif l'étude de ces phénomènes. Notons seulement que la théorie des dislocations s'avère également très utile pour l'étude de ces phénomènes.

Ajoutons, pour conclure, à tout ce qui vient d'être dit à propos des dislocations qu'il existe un grand nombre de confirmations expérimentales aussi bien directes qu'indirectes de leur existence réelle dans les cristaux.

§ 129. Passage à l'état solide

A l'établissement d'un ordre parfait dans l'arrangement des atomes, autrement dit à la formation d'un solide, s'opposent les agitations thermiques, dont la particularité essentielle est, comme on le sait, le chaos, le désordre. Aussi, pour que la substance puisse acquérir l'état solide, sa température doit être suffisamment basse, c'est-à-dire suffisamment basse pour que l'énergie kT des agitations thermiques puisse être inférieure à l'énergie potentielle de l'interaction des atomes.

Le corps ne peut être un cristal absolument parfait, dans lequel tous les atomes sont en équilibre et possèdent une énergie minimale, qu'à la température du zéro absolu. Or dans la réalité toutes les substances deviennent des solides à des températures beaucoup plus élevées. Seul l'hélium fait exception et reste liquide même au zéro absolu, mais cela est en rapport avec certains effets quantiques dont il sera question plus loin.

La substance peut se transformer en solide aussi bien à partir de l'état liquide que de l'état gazeux. Dans les deux cas cette transformation est un passage de l'état dénué de symétrie à un état possédant une symétrie (cela concerne, toutefois, l'ordre étalé propre aux cristaux, mais n'existant pas dans des substances liquides ou gazeuses). Aussi le passage à l'état solide doit-il s'effectuer par bond, c'est-à-dire à une certaine température, à la différence de la transformation du gaz en liquide qui peut, comme on le sait, se réaliser de façon continue.

Examinons tout d'abord la transformation liquide — solide. Le processus de formation du solide par refroidissement d'un liquide est le processus de formation du cristal (cristallisation). Il se réalise à une température déterminée, la température de cristallisation ou de solidification. Etant donné que cette transformation aboutit à une diminution de l'énergie, elle s'accompagne d'un dégagement de l'énergie sous forme de chaleur latente de cristallisation. La transformation inverse, la fusion, s'effectue également par bond à la même température et s'accompagne d'une absorption d'énergie sous forme de chaleur latente de fusion, égale en grandeur à la chaleur de cristallisation.

Cela découle clairement du graphique de dépendance de la température du liquide refroidi du temps écoulé, représenté à la figure 179 (courbe *a*). Le secteur *1* de la courbe *a* traduit la variation monotone de l'abaissement de la température du liquide du fait de l'évacuation de la chaleur de ce dernier. Le secteur horizontal *2* montre qu'à une valeur déterminée de la température cette dernière cesse de s'abaisser, bien que l'évacuation de la chaleur continue. Au bout d'un certain temps la température recommence à baisser (secteur *3*). La température correspondant au secteur *2* est précisément la tempé-

rature de cristallisation. La chaleur se dégageant au cours de la cristallisation compense l'enlèvement de la chaleur à la substance et c'est ce qui explique la cessation temporaire de l'abaissement de la température. Une fois la cristallisation achevée, la température du corps, devenu solide, commence de nouveau à s'abaisser.

L'allure de l'abaissement de la température, donnée sur le graphique, est caractéristique pour les corps cristallisés. Le refroidissement des liquides ne cristallisant pas (substances amorphes) se déroule sans dégagement de chaleur latente et le graphique de refroidissement est une courbe monotone sans *arrêt* de refroidissement.

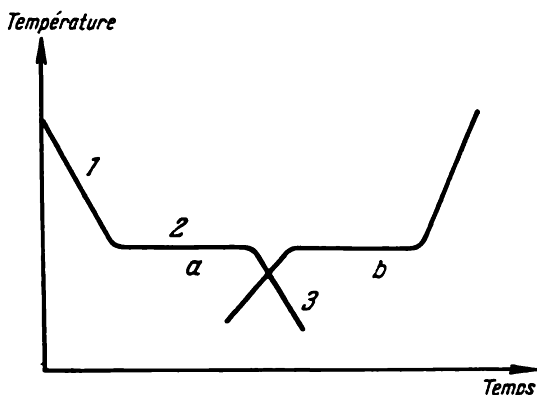


Fig. 179.

Le phénomène inverse de transformation de la substance de l'état solide en l'état liquide (fusion) est traduit par une courbe d'échauffement présentant également un *arrêt* dans l'élévation de la température dû à l'absorption de la chaleur latente de fusion, aux dépens de laquelle s'effectue la destruction du réseau cristallin (courbe *b* de fig. 179).

Pour amorcer la cristallisation, il faut la présence d'un noyau ou des noyaux de cristallisation. Le rôle de ces noyaux pourraient être rempli par des accumulations aléatoires de particules du liquide, accolées les unes aux autres, auxquelles auraient pu s'accrocher d'autres particules, jusqu'à ce que tout le liquide devienne un solide. Or à la formation de telles accumulations s'opposent les agitations thermiques qui les détruisent avant qu'elles ne puissent atteindre des dimensions plus ou moins sensibles. La cristallisation est fortement facilitée si, dès le début, il se trouve dans le liquide des particules solides suffisamment grandes sous forme de poussière ou de corps pouvant servir de noyaux de cristallisation.

La formation de noyaux (ou germes) de cristallisation au sein du liquide même est, bien entendu facilitée avec l'abaissement de la

température. Aussi la cristallisation d'un liquide pur, dénué de formations étrangères, s'amorce habituellement à une température quelque peu inférieure à la vraie température de cristallisation. Habituellement dans le liquide qui cristallise on trouve plusieurs germes de cristallisation, de sorte que dans le liquide il se forme de nombreux petits cristaux qui s'agglomèrent ensemble, et la substance solide ainsi formée devient *polycristalline*.

C'est seulement dans des conditions particulières, qu'il est habituellement difficile à réaliser, qu'on arrive à obtenir un cristal unique, un *monocristal* se développant à partir d'un germe de cristallisation unique. Si, en outre, les conditions de développement dans

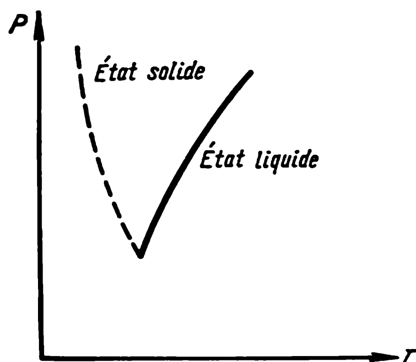


Fig. 180.

toutes les directions sont identiques, le cristal obtenu aura alors des faces régulières, correspondant aux propriétés symétriques de ce dernier.

La transition liquide — solide, de même que la transformation inverse, est une transition de phase, car on peut considérer les états liquide et solide comme deux phases de la substance. A la température de cristallisation (fusion), les deux phases peuvent rester en contact l'une avec l'autre étant en équilibre (la glace, par exemple, peut flotter dans de l'eau, sans fondre), comme peuvent se trouver en équilibre le liquide et sa vapeur saturée.

De même que la température de vaporisation qui dépend de la pression, la température de cristallisation (comme la température de fusion qui lui est égale) dépend également de la pression. Elle augmente, parce que la pression extérieure raccourcit la distance entre les atomes, tandis que pour la destruction du réseau cristallin par fusion, il faut éloigner les atomes les uns des autres : à une pression plus grande l'énergie des agitations thermiques doit être plus grande, c'est-à-dire que la température doit être plus élevée.

La figure 180 représente la courbe de dépendance de la température de fusion (de cristallisation) de la pression. La courbe en trait

plein divise tout le domaine p — T en deux parties. La région située à gauche de la courbe correspond à l'état solide, tandis que la région à droite de la courbe est celle de l'état liquide. Tout point situé sur la courbe de fusion correspond à l'équilibre des phases solide et liquide : à ces pressions et températures la substance dans des états liquide et solide se trouve en équilibre, tout en restant en contact l'un avec l'autre, le liquide ne se solidifiant pas et le solide ne fondant pas.

On a représenté en pointillé sur la figure 180 la courbe de fusion d'un petit groupe de substances (bismuth, antimoine, glace, germanium) qui, en se solidifiant, au lieu de diminuer leur volume l'augmentent. La température de fusion de ces substances s'abaisse avec l'accroissement de la pression.

La variation de la température de fusion dT est liée au changement de la pression dp par la relation de Clapeyron — Clausius :

$$\frac{dT}{dp}=\frac{T(V_2-V_1)}{L}.$$

T est ici la température de fusion (de cristallisation), V_1 et V_2, les volumes molaires respectifs des phases liquide et solide et L, la chaleur molaire de fusion.

Cette formule se vérifie également pour d'autres transitions de phase. En particulier, pour le cas de l'évaporation et de condensation, la formule de Clapeyron — Clausius a été établie au ch. VII [voir (105.6)].

Il s'ensuit de la formule de Clapeyron — Clausius que le signe de la variation de la température de fusion due à la modification de la pression est déterminé par le fait laquelle des deux grandeurs V_1 ou V_2 est la plus grande. La pente de la courbe dépend également de la grandeur de la chaleur latente de transition L : plus L est petit, plus la variation de température de fusion en fonction de la pression est faible. On a donné au tableau 20 les valeurs de la chaleur spéci-

Tableau 20

Chaleur spécifique de fusion de quelques substances

Substance	Chaleur spécifique de fusion $L\cdot10^{-5}$, J/kg	Substance	Chaleur spécifique de fusion $L\cdot10^{-5}$, J/kg
Aluminium	3,94	Argent	1,05
Plomb	0,23	Sel de cuisine	5,19
Or	0,66	Eau (glace)	3,32
Cuivre	1,71	Mercure	0,11

fique de fusion (c'est-à-dire rappórtée à l'unité de masse) pour quelques substances.

L'équation de Clapeyron — Clausius peut s'écrire également sous la forme:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_2-V_1)}.$$

Cette équation montre comment varie la pression sous laquelle se trouvent les deux phases en équilibre avec la variation de la température.

Le corps solide peut se former non seulement par cristallisation d'un liquide, mais également par condensation du gaz (de la vapeur) en cristal, en sautant la phase liquide. Cette opération s'accompagne également d'un dégagement de chaleur latente de transition, qui toutefois est toujours supérieure à la chaleur latente de fusion. La formation du solide à une température et une pression déterminées peut, en effet, se réaliser aussi bien directement à partir de l'état gazeux, qu'après une liquéfaction préalable. Dans les deux cas les états initial et final sont identiques. La différence entre les énergies de ces états est donc également la même. Or dans le second cas, il se dégage en premier lieu, au cours du passage de l'état gazeux à l'état liquide, une chaleur latente de condensation et, en second lieu, au cours du passage de l'état liquide à l'état solide, une chaleur latente de cristallisation. Il s'ensuit que lorsque le solide se transforme directement de la phase gazeuse, la chaleur latente doit être égale à la somme des chaleurs de condensation et de cristallisation à partir du liquide. Cela ne concerne que les chaleurs mesurées à la température de fusion. A des températures plus basses, la chaleur de condensation à partir du gaz s'accroît.

L'opération inverse de l'évaporation du corps solide porte habituellement le nom de *sublimation.* Les particules du solide qui se vaporise forment au-dessus de ce dernier une vapeur, de la même façon que cela se produit au-dessus du liquide qui s'évapore. A des pression et température déterminées la vapeur et le solide peuvent être en équilibre. La vapeur, qui se trouve en équilibre avec le solide, porte également le nom de vapeur *saturée.* Comme dans le cas du liquide, la tension de la vapeur saturée au-dessus du solide dépend de la température, en diminuant rapidement avec l'abaissement de la température, de sorte qu'aux températures ordinaires la tension de vapeur saturée de nombreux corps solides est très infime.

On a donné sur la figure 181 l'aspect de la courbe de dépendance de la tension de la vapeur saturée de la température. Cette courbe est la ligne d'équilibre entre les phases solide et gazeuse. Le domaine s'étendant à gauche de la courbe correspond à l'état solide et à droite de cette courbe, à l'état gazeux. La sublimation de même que la fusion est liée à la destruction du réseau et nécessite une dépense

d'énergie correspondante. Cette énergie se manifeste sous forme de chaleur latente de sublimation et est évidemment égale à la chaleur

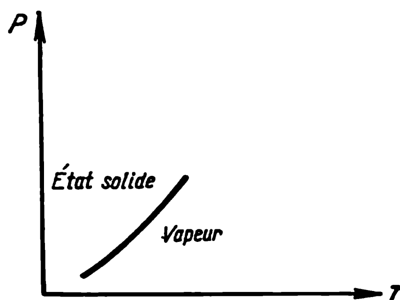


Fig. 181.

latente de condensation. La chaleur de sublimation est donc égale à la somme des chaleurs de fusion et de vaporisation.

§ 130. Diagramme d'état. Point triple

Représentons maintenant sur le même graphique, en coordonnées p et T, les courbes de fusion et de sublimation. Comme on le voit sur la figure 182, les deux courbes, présentant des cambrures

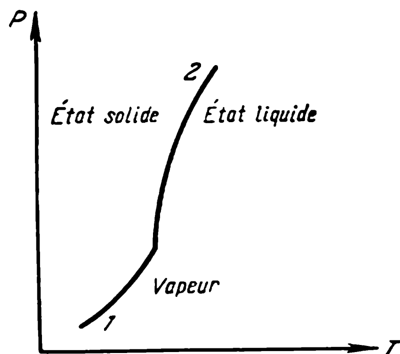


Fig. 182.

différentes (par suite de la différence des chaleurs latentes de fusion et de sublimation), se coupent en un certain point correspondant à une pression p et une température T déterminées. La courbe de fusion *2* est, comme on le sait, la courbe d'équilibre des phases solide et liquide. De même la courbe de sublimation *1* est la courbe d'équi-

libre des phases solide et gazeuse. Donc, à gauche des courbes *1* et *2* se trouve la région des pressions et des températures auxquelles l'état stable de la matière est l'état solide. A droite de ces courbes on a les régions des états liquide et gazeux.

De son côté, les phases liquide et gazeuse sont séparées sur le diagramme $p - T$ par la courbe de vaporisation, c'est-à-dire par la courbe le long de laquelle le liquide et la vapeur sont en équilibre.

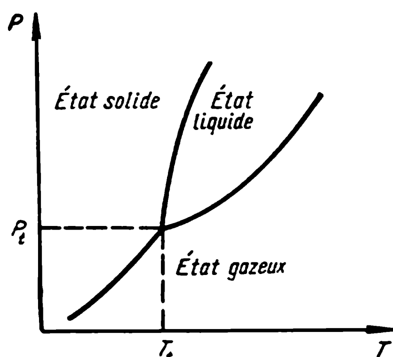


Fig. 183.

Comme la chaleur de vaporisation diffère forcément des chaleurs de sublimation et de fusion, la courbe de vaporisation sera coupée par les courbes de fusion et de sublimation. Si l'on trace également sur la figure 182 la courbe de vaporisation, elle coupera les courbes de fusion et de sublimation en un certain point de coordonnées p_t et T_t (fig. 183). Le point d'intersection de ces trois courbes est le point d'équilibre des trois phases de la substance, solide, liquide et gazeuse. A la température T_t et à la pression p_t les trois phases de la substance, qui coexistent se trouveront donc en équilibre, c'est-à-dire que le liquide ne s'évapore pas et ne cristallise pas, le solide ne fond pas, le gaz (la vapeur) ne se condense pas. Pour aucune autre pression et température un tel équilibre des trois phases n'est possible.

Le point du *diagramme d'état* correspondant à l'équilibre des trois phases de la substance est dénommé *point triple*.

La pression p_t et la température T_t du point triple sont différentes pour les diverses substances. Ainsi, par exemple, pour l'eau $p_t = 4{,}6$ mm de mercure et $T_t = 0{,}01$ °C. On a donné au tableau 21 les valeurs des paramètres du point triple pour quelques substances.

Il ressort du diagramme d'état (fig. 183) que le solide ne peut pas être toujours amené à l'état liquide par échauffement. Si l'on réchauffe un corps à une pression inférieure à p_t, il ne fondra pas mais passera directement à l'état gazeux en sautant la phase liquide, autrement dit, la substance se sublimera au lieu de fondre.

Tableau 21

Substance	Température au point triple, K	Pression au point triple, atm
Gaz carbonique	216,5	5,11
Ammoniac	195,4	$6 \cdot 10^{-2}$
Eau	273,16	$6 \cdot 10^{-3}$
Ether	152,9	$8,5 \cdot 10^{-6}$

La fusion, c'est-à-dire le passage à l'état liquide, n'est possible que si l'échauffement est réalisé à une pression dépassant p_t.

Pour de nombreuses substances, la pression correspondant au point triple est inférieure à 1 atmosphère. Ces substances une fois chauffées à la pression atmosphérique entrent en fusion. Il existe toutefois des substances pour lesquelles p_t est supérieure à 1 atmosphère. Lorsqu'on les échauffe à la pression ordinaire, elles n'entrent pas en fusion mais se subliment. C'est ainsi que pour le gaz carbonique (CO_2) la pression $p_t = 5{,}1$ atm et la température $T_t = -57$ °C. A la pression atmosphérique, le gaz carbonique solide ne peut donc exister qu'à une basse température. De plus le gaz carbonique ne peut être en équilibre avec sa vapeur à la pression atmosphérique qu'à la température de —80 °C. C'est sous cette forme que le gaz carbonique solide est utilisé. C'est ce qu'on appelle la « glace sèche » (carboglace) qui ne fond jamais mais se vaporise seulement.

Des trois lignes d'équilibre deux, la courbe de sublimation et la courbe de vaporisation, ont une origine et une fin. C'est la ligne de sublimation qui prend son origine au point triple et se termine au point critique; la courbe de vaporisation prend son origine au point triple et se termine au point critique. Quant à la courbe de fusion, elle commence également au point triple, mais n'a pas de fin. En tout cas il n'a pas été monté d'expériences qui auraient montré que la courbe de fusion s'achevait naturellement en un point quelconque. Au contraire, les expériences montrent qu'avec l'accroissement de la pression la température de fusion s'élève constamment. Pour les substances anomales, c'est-à-dire telles pour lesquelles la température de fusion diminue avec l'accroissement de la pression, la courbe de fusion après extrapolation coupe l'axe des pressions. Cela correspond au fait que pour des pressions suffisamment grandes la substance doit entrer en fusion à des températures très basses et peut même demeurer liquide au zéro absolu.

Les expériences ont notamment montré qu'en augmentant la pression jusqu'à 180 000 atmosphères, on abaisse la température de fusion du germanite de 986 à 276 °C.

Notons en conclusion que dans une substance constituée d'un seul composant il ne peut se trouver en équilibre plus de trois phases (loi des phases). Aussi si une telle substance présente plus de trois phases différentes, le nombre de points triples sera alors plus grand que un, mais en chacun d'eux ne se coupent que trois courbes d'équilibre. Une telle situation se présente quand, par exemple, une même substance possède plusieurs structures cristallines stables à des pressions et à des températures différentes. La propriété des cristaux à pouvoir donner des formes cristallines différentes s'appelle *polymorphisme*; le passage d'une de ces variétés à l'autre s'appelle *transition polymorphique*.

Un exemple important et intéressant de diagramme d'état d'une substance subissant une transformation polymorphique est le diagramme d'état du carbone qui se présente en deux variantes cristallines, sous forme de graphite et sous forme de diamant. Le diagramme d'état a l'aspect montré à la figure 184. Le point triple t y correspond non pas à l'équilibre des phases liquide, solide et gazeuse, mais à l'équilibre de deux phases solides (du graphite et du diamant) et de la phase liquide. Au point triple correspond une pression de 130 kbars (à peu près 130 mille atmosphères) et une température de 4000 K.

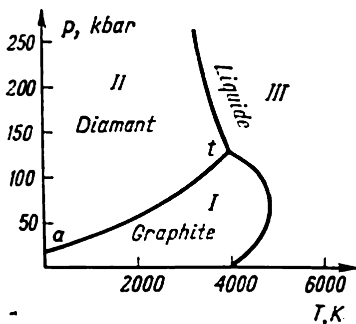


Fig. 184.

La région I sur le diagramme est la région de pressions et de températures auxquelles la variante stable du carbone est le graphite; dans la région II c'est le diamant qui est stable et dans la région III le carbone liquide. La ligne at est la ligne d'équilibre de deux phases solides du diamant et du graphite.

Il s'ensuit du diagramme qu'à des basses pressions et températures la variante stable du carbone est le graphite, tandis que le diamant est stable à des hautes pressions, non inférieures à 15 mille atmosphères (pression correspondant au point a). Cela ne signifie toutefois pas que le diamant ne peut exister à des pressions et températures correspondant à la région I. Il est bien connu qu'à des pressions et températures ordinaires le diamant existe bien et même semble être tout à fait stable. Or en réalité dans ces conditions le diamant est *métastable*, c'est-à-dire se trouve à l'état d'un équilibre instable. Cette « instabilité » est toutefois telle qu'il peut conserver cet état indéfiniment longtemps et c'est seulement une fois chauffé jusqu'à une température supérieure à 1000 K qu'il commence à se transformer en graphite stable. De façon analogue, le graphite qui est instable dans la région II peut demeurer dans cette région égale-

ment un temps illimité. Cela signifie que si l'on fait passer le graphite dans la région *II*, en faisant varier la pression et la température, il ne se transformera pas à coup sûr en diamant.

Toutefois le but alléchant d'obtenir d'un matériau se trouvant en abondance dans la nature (le graphite) un produit de haute valeur, le diamant, fut le stimulant qui, durant ces dernières 20 années, a permis non seulement de résoudre le problème de fabrication du diamant artificiel mais également de créer sur cette base une branche industrielle. A des pressions d'environ 60-100 mille atmosphères et des températures de 1 500 à 2 000 K le graphite (ou toute autre substance contenant du carbone) se transforme en diamant, mais nécessairement en présence de catalyseurs métalliques tels que fer, tantal, nickel, etc. et dont le rôle se réduit, à ce qu'il semble, à la dissolution du graphite. D'ailleurs, à des pressions d'environ 200 mille atmosphères et aux températures allant jusqu'aux 3000 K le graphite se transforme en diamant même sans catalyseurs. Ce qui est important dans ce cas, c'est que la réduction de la pression et le refroidissement, c'est-à-dire le retour dans la région *I*, n'engendre pas une transformation inverse du diamant en graphite.

Les diamants de synthèse sont couramment utilisés dans l'industrie comme matériau de coupe pour outils divers servant à l'usinage des pièces.

La transformation polymorphique est également une transition de phase. Elle s'accompagne de dégagement (ou d'absorption) de chaleur latente de transition, car chaque transition de ce genre entraîne un réarrangement du réseau cristallin qui est nécessairement lié à une variation de l'énergie des particules au sein du cristal. Dans une transformation polymorphique la courbe de fusion peut posséder une origine et une fin ; en prenant son origine dans un point triple elle peut se terminer en un autre.

§ 131. Transitions de phases de premier et de second ordre

On a étudié les transitions des états liquide et gazeux en l'état solide, c'est-à-dire le phénomène de cristallisation, ainsi que les transitions inverses, la fusion et la sublimation. Auparavant, on a examiné au ch. VII la transformation du liquide en vapeur, l'évaporation, de même que l'opération inverse, la condensation. Dans toutes ces transitions de phases (transformations) le corps dégage, ou bien absorbe de l'énergie sous forme de chaleur latente de la transition correspondante (chaleur de fusion, chaleur de vaporisation, etc.).

Les transitions de phases s'accompagnant de variations en saut de l'énergie ou d'autres grandeurs liées à l'énergie, comme par exemple la densité, sont dénommées transitions de phases de premier ordre.

Les transitions de phases de premier ordre se caractérisent par des variations en saut, c'est-à-dire par des transformations des propriétés de la substance dans un intervalle très étroit de températures. On peut donc parler d'une température déterminée de transition ou d'un point de transition : point d'ébullition, point de fusion, etc.

Les températures des transitions de phases sont fonction d'un paramètre extérieur, la pression p ; à la température donnée, l'équilibre des phases entre lesquelles s'effectue la transition s'établit à une pression déterminée. La ligne d'équilibre des phases est décrite par l'équation déjà connue de Clapeyron — Clausius :

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_2-V_1)},$$

où L est la chaleur molaire de transition, V_1 et V_2, les volumes molaires des deux phases.

Avec la transition de phases de premier ordre, la nouvelle phase n'apparaît pas aussitôt dans tout le volume. Tout d'abord se forment des germes de la nouvelle phase qui s'accroissent ensuite en s'étendant à tout le volume.

Le processus de formation des germes a été abordé au cours de l'étude de la condensation du liquide. Pour déclencher la condensation, il faut qu'il existe des noyaux (des germes) de condensation sous forme de poussières, d'ions, etc. De façon analogue, pour la solidification du liquide il faut qu'il y ait des noyaux de cristallisation. En l'absence de ces noyaux la vapeur ou le liquide peuvent se trouver en un état de sous-refroidissement (surfusion). On peut, par exemple, maintenir une eau pure à la température de —10 °C.

Il y a, toutefois, des transitions de phases pour lesquelles la transformation s'effectue aussitôt dans tout le volume, par suite d'une variation continue du réseau cristallin, c'est-à-dire de l'arrangement mutuel des particules dans le réseau. Cela peut entraîner à une température déterminée une modification de la symétrie du réseau, par exemple, le réseau de symétrie inférieure se transforme en un réseau de symétrie supérieure. Cette température sera justement le point de transition de phase laquelle, dans le cas considéré, est appelée *transition de phases de second ordre*. La température à laquelle se réalise la transition de phase de second ordre est dénommée *point de Curie*, d'après le nom de Pierre Curie qui découvrit la transition de phase de second ordre dans les substances ferromagnétiques.

Dans une telle variation continue de l'état au point de transition il n'y aura pas d'équilibre entre deux phases différentes, vu que la transition s'effectue d'un seul coup dans tout le volume. Aussi au point de transition n'observe-t-on pas de saut de l'énergie interne U. Cette transition ne s'accompagne donc pas de dégagement ou d'absorption de chaleur latente de transition. Mais comme aux températures supérieure et inférieure au point de transition la substance se

trouve en des variantes cristallines différentes, leur capacité calorifique est donc aussi différente. Cela signifie qu'au point de transition de phase la capacité calorifique, c'est-à-dire la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température $\frac{dU}{dT}$, se modifie par saut.

Le coefficient de dilatation volumétrique $\frac{1}{V}\frac{dV}{dT}$ varie également par saut, bien que le volume même ne varie pas au point de transition.

Il existe des transitions de phase de second ordre pour lesquelles la variation continue de l'état n'aboutit pas à une modification de la structure cristalline, mais pour lesquelles l'état se modifie également aussitôt dans tout le volume. Parmi les transformations les plus connues de ce genre citons les transitions de la substance de l'état ferromagnétique en l'état paramagnétique qui se réalise à la température dite point de Curie; la transformation de certains métaux de l'état normal en l'état supraconducteur, pour lequel la résistivité électrique disparaît. Dans les deux cas au point de transition il ne se produit pas de variation de structure du cristal, mais dans ces deux cas l'état se modifie de façon continue et aussitôt dans tout le volume. Le passage de l'hélium liquide de l'état He I à l'état He II est également une transition de second ordre. Dans tous ces cas on observe au point de transition un saut de la capacité calorifique. (Pour cette raison la température de la transition de phase de second ordre porte une deuxième dénomination: on l'appelle point λ, d'après la nature de la courbe de variation de la capacité calorifique en ce point; on en a déjà parlé au § 118 à propos de l'hélium liquide.)

Examinons maintenant en détail comment se déroulent les transitions de phases. Le rôle essentiel dans les transformations de phases incombe aux fluctuations des grandeurs physiques. On en a déjà parlé en considérant le problème de la nature du mouvement brownien des particules solides en suspension dans le liquide (§ 7).

Les fluctuations, qui sont des variations aléatoires de l'énergie, de la densité, ainsi que d'autres grandeurs associées, ont toujours lieu. Mais loin du point de transition de phase, elles apparaissent au sein des volumes très réduits et disparaissent presque aussitôt. Mais quand la température et la pression dans la substance sont proches des valeurs critiques, il devient alors possible de voir apparaître une nouvelle phase dans le volume gagné par la fluctuation. La différence essentielle entre les transitions de phases du premier et du second ordre réside dans ce que près du point de transition les fluctuations se développent différemment.

On a déjà mentionné plus haut qu'au cours de la transition du premier ordre la nouvelle phase apparaît sous forme de germes au sein de l'ancienne phase. La raison de leur apparition, ce sont les fluctuations aléatoires d'énergie et de densité. A mesure que l'on s'approche du point de transition, les fluctuations engendrant la

nouvelle phase deviennent de plus en plus fréquentes, et bien que chacune d'elles embrasse un volume très faible, toutes ensemble elles peuvent aboutir à l'apparition du germe macroscopique de la nouvelle phase, si au lieu de leur formation il existe un noyau de condensation.

La situation est beaucoup plus compliquée au cas de la transition de second ordre. Puisque la nouvelle phase gagne aussitôt tout le

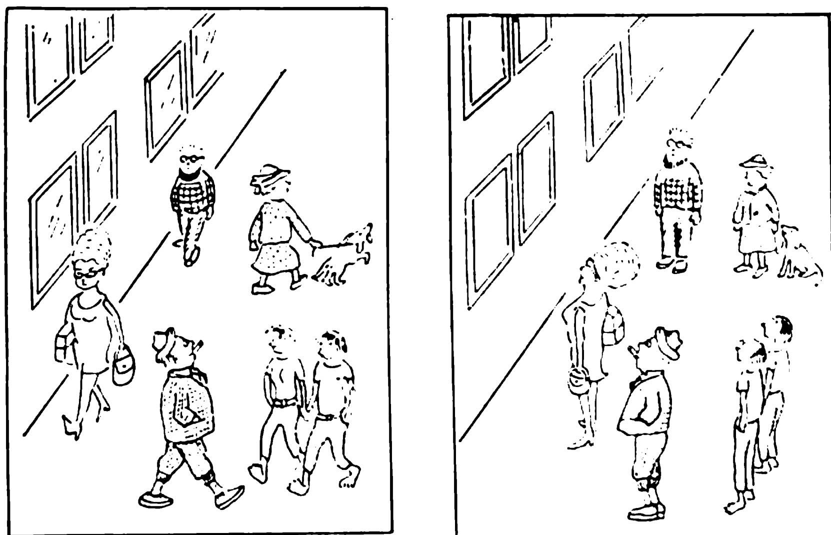


Fig. 185.

volume, les fluctuations microscopiques habituelles ne peuvent donc conduire spontanément à une transition de phase. Leur nature se modifie fortement. A mesure que l'on s'approche de la température critique, les fluctuations « préparant » la transition vers la nouvelle phase embrassent une partie de plus en plus grande de la substance et, enfin, au point de transition deviennent infinies, c'est-à-dire gagnent tout le volume. Au-dessous du point de transition, quand la nouvelle phase s'est déjà établie, elles recommencent à s'éteindre et progressivement deviennent de nouveau d'action à courte distance et éphémères.

La transition de phase de second ordre *est toujours liée à la variation de la symétrie du système* : dans la nouvelle phase ou bien il s'établit un ordre, qui n'existait pas dans l'ancienne phase (par exemple, les moments magnétiques des particules isolées se mettent en ordre en acquérant l'état ferromagnétique) ou bien l'ordre déjà établi est dérangé (dans les transitions s'accompagnant de variation de la

structure cristalline). Ce nouvel ordre est déjà en germe dans les fluctuations engendrées près du point de transition de phase.

Le mécanisme décrit de la transition peut être illustré par l'effet « des badauds dans la rue » bien connu de tous (fig. 185). Imaginons des passants circulant sur le trottoir et regardant dans des directions quelconques. C'est la situation « normale » d'une foule dans la rue où l'ordre est exclu. Soit maintenant un passant qui, sans raison visible, commence à regarder la fenêtre vide du second étage d'un immeuble (« fluctuation aléatoire »). Progressivement le nombre de personnes regardant cette fenêtre commence à augmenter et finalement tous les regards se trouvent dirigés vers un même point. Une phase « ordonnée » s'est créée, bien qu'aucune force extérieure ne collabore à cette mise en ordre, vu que rien ne se passe derrière la fenêtre du second étage de l'immeuble.

Les transitions de phases du second ordre constituent un phénomène très compliqué et intéressant. Les processus se déroulant au voisinage immédiat du point de transition ne sont pas encore complètement élucidés et la situation complète du comportement des grandeurs physiques dans des conditions de fluctuations infinies ne commence seulement qu'à s'éclaircir.

§ 132. Hélium solide

Une exception intéressante parmi les substances est constituée par l'hélium, qui est la seule substance ne durcissant pas jusqu'au zéro absolu.

Comme on le sait déjà, l'hélium liquide se présente sous deux modifications qui, au cas où l'hélium est soumis à la pression de ses vapeurs saturées, se transforment l'une dans l'autre à 2,19 K (point λ). Cette transformation est une transition de phase de second ordre. En particulier, avec la transformation de He I en He II il ne se manifeste pas de chaleur latente de transition.

Le diagramme d'état de l'hélium, vu les particularités mentionnées de son état liquide, présente un aspect très singulier et unique en son genre. Il est représenté à la figure 186 (l'échelle du dessin est quelque peu modifiée). La courbe *1* est la courbe de vaporisation. La courbe *2* est la ligne des points λ. Elle indique comment varie la température de la transition He I — He II avec l'accroissement de la pression. Enfin, la courbe *3* est la courbe de fusion. Toutes ces courbes divisent le diagramme en quatre parties : en régions de l'hélium gazeux, de l'hélium I liquide, de l'hélium II liquide et de l'hélium solide. On voit sur le diagramme que la région de l'hélium II liquide s'étend jusqu'au zéro absolu. Cela signifie qu'au zéro absolu l'état stable de l'hélium est également l'état liquide. Quant à l'hélium solide, il ne peut être obtenu, comme cela ressort du diagramme, que sous une haute pression, qui même au zéro absolu ne doit pas

être inférieure à 25 atmosphères. Plus la température est élevée, plus haute doit être la pression permettant la cristallisation de l'hélium. C'est ainsi qu'à 50 K l'hélium durcit sous 7000 atmosphères.

La courbe de fusion est évidemment la courbe d'équilibre de l'hélium solide avec de l'hélium I liquide (à droite de la ligne des points λ) et avec de l'hélium II liquide (à gauche de cette ligne). La courbe de vaporisation est également une ligne d'équilibre de l'hélium gazeux avec les deux phases de l'hélium liquide respectivement à gauche et à droite de cette ligne. Mais la ligne des points λ n'est pas une ligne d'équilibre pour les deux phases liquides.

Une particularité intéressante du diagramme d'état de l'hélium est l'absence de la ligne d'équilibre entre les phases solide et gazeuse.

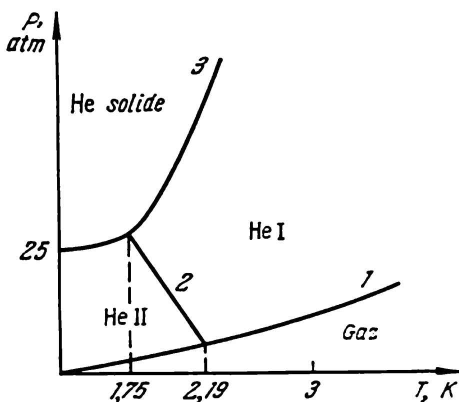


Fig. 186.

Cela signifie qu'à aucune condition l'hélium solide ne peut entrer en équilibre avec sa vapeur. Au-dessus de l'hélium solide ne peut se trouver que l'hélium I ou l'hélium II liquides, mais non pas l'hélium gazeux. L'hélium ne peut donc pas se sublimer.

Toutes ces particularités de l'hélium, et notamment le fait qu'il demeure liquide également au zéro absolu, ne peuvent être expliquées sur la base de la seule théorie quantique; l'hélium est l'unique substance dans la nature pour laquelle les effets découlant de la théorie quantique se manifestent sous des formes macroscopiques.

Le fait est que selon la théorie quantique l'énergie des particules au zéro absolu n'est pas nulle, comme cela découle de la théorie cinétique classique de la matière. Les particules même au zéro absolu possèdent une énergie dite nulle, qui est d'autant plus grande que la masse de l'atome est petite. Aussi les atomes d'hélium possèdent-ils une énergie nulle particulièrement grande (la plus grande, après l'hydrogène). D'un autre côté, vu la singularité de la structure de

l'atome de l'hélium, les forces d'interaction des atomes de l'hélium (comme d'ailleurs d'autres gaz nobles) sont très faibles. Il est donc naturel, étant donné la petitesse des forces d'interaction des atomes que l'énergie nulle s'avère suffisante pour s'opposer à l'arrangement régulier des atomes de l'hélium, c'est-à-dire à la formation d'un réseau cristallin. Et c'est seulement en recourant à la pression extérieure qu'on arrive à rapprocher les atomes de manière à leur permettre de former un cristal.

La singularité de l'hélium réside précisément dans ce qu'aux basses températures c'est l'énergie nulle qui détermine son comportement et non pas les agitations thermiques.

On pourrait penser que l'énergie nulle doive jouer un rôle plus grand dans l'hydrogène, dont les atomes ont une masse encore plus petite. En effet, l'énergie nulle des atomes d'hydrogène est plus grande, comparée à celle de l'hélium. Mais, comme on vient de le voir, le rôle déterminant est joué par la relation existant entre l'énergie nulle et l'énergie d'interaction des particules. Or cette dernière est de beaucoup plus grande dans les atomes d'hydrogène que dans ceux d'hélium. L'estimation numérique montre que dans l'hydrogène solide l'énergie nulle atteint la moitié de l'énergie totale, tandis que dans l'hélium elle monte à 80 %. C'est là l'explication de la basse température de liquéfaction de l'hélium ainsi que de l'impossibilité de sa cristallisation dans des conditions ordinaires. Le rôle de l'énergie nulle devient encore plus grand dans l'isotope léger de l'hélium ^{3}He. L'énergie nulle dans ce cas atteint 95 % de l'énergie totale. Aussi la température de liquéfaction (à pression normale) est-elle encore plus basse pour ^{3}He (3,2 K, tandis que pour l'hélium ordinaire elle est de 4,2 K). La cristallisation de ^{3}He exige une pression encore plus haute que celle de ^{4}He, et au zéro absolu elle doit être au moins de 29 atmosphères.

§ 133. Dissolution et cristallisation à partir d'une solution

La destruction du réseau cristallin peut être réalisée, outre par la fusion et l'évaporation, également par la dissolution du corps solide dans un solvant quelconque.

Grâce à l'interaction des particules du cristal et du solvant, les forces retenant les atomes aux nœuds du réseau peuvent diminuer jusqu'aux grandeurs permettant aux agitations thermiques de détruire le réseau. La substance dissoute forme alors avec le solvant un mélange homogène, la solution. La caractéristique essentielle de la solution est sa concentration, c'est-à-dire la teneur en pour cent de la substance dissoute dans la masse de la solution. A côté de la pression et de la température, la concentration est un paramètre important de l'état de la solution (voir § 108).

La dissolution du solide dans un liquide s'accompagne habituellement d'un refroidissement de la solution. Cela s'explique par le fait que la dissolution est en somme une destruction du réseau cristallin, or pour cette destruction il faut toujours dépenser une certaine énergie. Quand le réseau est détruit par fusion, l'énergie est fournie par la source de chaleur. Dans la dissolution, la destruction est réalisée aux dépens de l'énergie interne du solvant, ce qui entraîne précisément le refroidissement de la solution.

La dissolution peut également se réaliser dans des conditions isothermes, mais dans ce cas il faut apporter de la chaleur de l'extérieur. La quantité de chaleur nécessaire à la dissolution isotherme de l'unité de masse de la substance est appelée *chaleur spécifique de dissolution*. Plus les particules du cristal sont liées ensemble, plus la chaleur de dissolution doit être grande.

Le refroidissement accompagnant la dissolution est souvent utilisé pour l'obtention de basses températures. C'est un fait bien connu que la neige et la glace se refroidissent si l'on y mélange du sel de cuisine ou du chlorure de calcium. Dans le premier cas on peut aboutir à une température d'environ —20 °C et dans le second, à —55 °C. La température de solidification d'une solution est toujours inférieure à celle du solvant pur, car avec la dissolution les forces de liaison entre les particules diminuent.

Dans une quantité donnée du solvant on ne peut généralement dissoudre pas plus qu'une quantité déterminée (maximale) de la substance à dissoudre et la solution de cette concentration maximale est dite *solution saturée*. La grandeur de la concentration maximale détermine la *dissolubilité* de la substance dans le solvant considéré. La dissolubilité croît avec la température de sorte qu'une solution saturée à une certaine température devient non saturée à une température plus élevée, tandis qu'à une température plus basse elle devient sursaturée *). Dans ce dernier cas, en présence de germes de cristallisation, la portion en excès de la substance dissoute se solidifie en précipitant à partir de la solution sous forme de petits cristaux jusqu'à ce que la solution ne devienne saturée. La cristallisation à partir de la solution peut être réalisée également sans procéder à la sursaturation de la solution par abaissement de la température. La précipitation des cristaux aura également lieu au cas de vaporisation du solvant.

La cristallisation à partir de la solution est un des modes essentiels d'obtention des monocristaux artificiels. Par ce procédé il est facile d'obtenir des monocristaux (quelquefois de dimensions importantes) aux faces régulières.

---

*) Exception faite pour le sel de cuisine (NaCl) dont la solubilité dans l'eau ne dépend pratiquement pas de la température.

Abaissement du point de congélation des solutions. On a vu au § 108 que la variation des forces d'interaction entre les particules dans une solution se traduisait par la modification de la tension de la vapeur saturée et de la température d'ébullition de la solution par rapport au solvant pur. Il est évident que si les forces de liaison dans la solution diminuent, cela doit entraîner un abaissement de la température de congélation de la solution comparée à celle du solvant pur. Cet abaissement a en effet lieu et il dépend de la concentration de la substance dissoute ainsi que de la chaleur de fusion du solvant.

En utilisant la loi de Raoult et l'équation de Clapeyron — Clausius, on peut obtenir l'expression de la variation du point de congélation ΔT_{con} identique à celle obtenue pour l'élévation du point d'ébullition :

$$\Delta T_{\text{con}} = \frac{RT_{\text{con}}^2}{L} N_{\text{sol}}, \quad \text{ou} \quad \Delta T_{\text{con}} = \frac{RT_{\text{con}}^2}{L} \frac{m\mu}{1000},$$

ici ΔT_{con} est la différence entre les points de congélation du solvant pur et de la solution, T_{con}, le point de congélation du solvant pur, N_{sol}, la concentration molaire de la solution, μ, le poids molaire de la substance dissoute, m, la molalité de la solution et L, la chaleur de fusion du solvant pur.

La seconde des expressions données est utilisée pour la détermination du poids moléculaire de la substance dissoute d'après l'abaissement du point de congélation de la solution. Cette méthode de mesure de μ est dite *méthode cryoscopique* (*cryoscopie*).

Comme on le verra dans le paragraphe suivant, la solution ne durcit pas entièrement en se refroidissant à une température déterminée (exception faite de la solution de concentration déterminée dite *eutectique*). Aussi par ΔT_{con} entend-on la température de la congélation commençante, quand il apparaît dans la solution liquide des cristaux solides du solvant (voir ci-dessous).

§ 134. Alliages. Diagrammes de fusion

L'alliage est un mélange de deux ou de plusieurs substances, par exemple des métaux. L'alliage est donc également une solution d'une substance dans l'autre.

Les phénomènes de fusion et de cristallisation des alliages se représentent sur des diagrammes d'état (appelés quelquefois diagrammes de fusion) dont l'étude est commode. Si auparavant l'état de la substance à un seul composant a été décrit au moyen de deux paramètres, par exemple la pression et la température (le troisième paramètre se déduisant univoquement de ces deux paramètres), au cas d'un alliage à deux composants (on n'envisagera ici que ces alliages), il faut connaître encore un troisième paramètre, par exemple la concentration. Les états correspondant à un équilibre de deux phases

quelconques seront donc représentés non pas par une ligne mais par une surface. On utilisera toutefois un diagramme à deux dimensions température-concentration, en posant la pression constante. Ce diagramme représente donc la section d'une surface à trois dimensions par un plan p = const.

Soit donc un alliage liquide composé de deux composants (alliage binaire) qui se refroidit et, à une certaine température, se met à cristalliser, opération pouvant se réaliser par des modes différents. Examinons deux cas des plus simples. D'abord, les cristaux qui se forment ne peuvent contenir chacun que l'un des composants, de

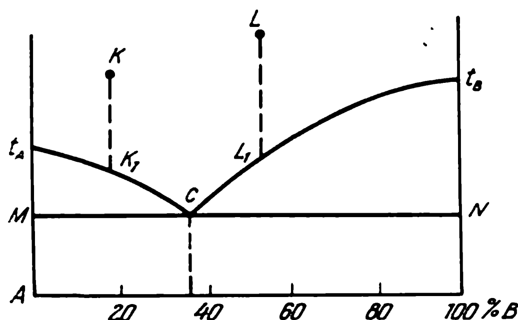


Fig. 187.

sorte que l'alliage solidifié est composé de petits cristaux des deux composants de l'alliage et ne constitue donc pas un mélange d'atomes au sein du même réseau.

Ensuite, les cristaux formés au cours du durcissement peuvent être composés d'atomes de deux composants, qui occupent au même titre les nœuds du réseau cristallin commun. Dans ce dernier cas on dit qu'il se forme une *solution solide*.

Examinons tout d'abord le diagramme d'état du système du premier groupe. Le diagramme le plus simple de ce groupe est représenté sur la figure 187. Sur ce diagramme on voit la dépendance existant entre la température de fusion et la composition de l'alliage constitué de deux composants A et B. Suivant l'axe des abscisses, on a porté à gauche et à droite les concentrations des deux composants, la concentration du composant A croissant de droite à gauche, de sorte qu'au point A on a le composant A pur (de concentration 100 %) tandis que la concentration du composant B croît de gauche vers la droite, de sorte que le point B correspond au composant B pur.

Suivant l'axe des ordonnées sont portées les températures de fusion des alliages. Les points t_A et t_B constituant respectivement les températures de fusion des composants purs A et B.

Il s'ensuit de ce qui a été dit plus haut à propos de la température de cristallisation des solutions que cette dernière doit s'abaisser à mesure qu'augmente la concentration de A ainsi que de B. C'est précisément la variation de la température de durcissement qu'on observe expérimentalement, comme cela est montré sur la figure 187. A partir du point t_A la température de fusion du composant A s'abaisse à mesure que croît la concentration du composant B. De façon identique, la température de cristallisation de la substance B s'abaisse avec l'accroissement de la concentration du composant A.

Les deux courbes se coupent donc en un certain point. Ce point C fournit la température de fusion (de cristallisation) la plus basse que puisse acquérir l'alliage du système donné, ainsi que la concentration des composants de cet alliage à la température de fusion la plus basse. L'alliage de cette composition est dit *eutectique*. Le point C est appelé *point eutectique*.

Si l'on refroidit l'alliage dont la concentration correspond à un certain point K à gauche du mélange eutectique, alors, quand la température atteindra le point K_1, le composant A se mettra à cristalliser et précipitera de la solution sous forme de cristaux en bain de fusion. La concentration de B dans l'alliage restant augmente, ce qui se traduit par une subséquente diminution de la température de durcissement. De sorte qu'à mesure que la température s'abaisse, la composition du bain de fusion varie constamment, tant que ce dernier ne se solidifie pas complètement au point C en formant un mélange mécanique homogène de petits cristaux des deux composants, propre au mélange eutectique.

De même avec le refroidissement de l'alliage de concentration correspondant au point L (à droite du point eutectique), une fois la température abaissée jusqu'au point L_1, les cristaux du composant B commenceront à précipiter, ce qui se traduira par un abaissement de la température de fusion par suite de l'accroissement de la concentration de A. L'alliage durcira définitivement quand la température et la concentration seront celles du point eutectique C.

Si l'on refroidit l'alliage liquide de concentration eutectique à la température correspondant au point C, il durcira aussitôt tout entier.

Il est superflu de rappeler ici que l'échauffement de l'alliage solide déclenche un phénomène se déroulant dans l'ordre inverse à celui qui vient d'être décrit.

Le domaine de températures et de concentrations situé au-dessus de la ligne t_ACt_B est le domaine de la phase liquide. Le domaine situé entre cette courbe et l'horizontale passant par le point eutectique (ligne MN sur fig. 187) est la région où les cristaux des composants A et B sont en bain de fusion. Enfin le domaine au-dessous de la ligne MN constitue la région de l'état solide : à gauche, les cris-

taux de A sont éparpillés dans le mélange eutectique, tandis qu'à droite ce sont les cristaux du composant B qui y sont éparpillés.

La propriété caractéristique des alliages réside donc dans ce que leur durcissement se réalise non pas à une température donnée, comme pour les substances à un seul constituant, mais dans un certain intervalle de températures. Le durcissement commence à la ligne t_ACt_B (appelée souvent *ligne liquidus*) et s'achève à la ligne MN, horizontale menée par le point eutectique C (cette ligne est appelée

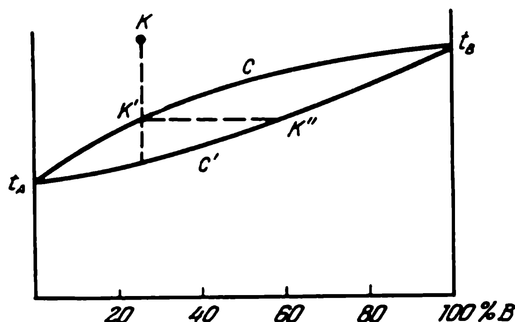


Fig. 188.

ligne solidus). Seulement un alliage de constitution eutectique durcit aussitôt à la température correspondant au point C.

Un exemple de système binaire dont le diagramme a l'aspect représenté sur la figure 187 nous est donné par le système étain-zinc. L'étain fond à 232 °C, le zinc à 419 °C, la température de fusion du mélange eutectique étant de 199 °C (8 % de celle du zinc).

Pour les alliages du second groupe, c'est-à-dire pour les alliages constituant des solutions solides, le diagramme d'état a un aspect quelque peu différent. Un diagramme de ce type est donné sur la figure 188. On y a de même porté sur les axes de coordonnées les concentrations des composants et les températures de fusion. Le domaine situé au-dessus de la courbe en forme de cigare t_ACt_BC' est la région de l'état liquide de l'alliage, tandis que la région au-dessous d'elle est celle de l'état solide. La courbe t_ACt_B traduit la dépendance existant entre la température de durcissement de l'alliage liquide et sa composition (ligne liquidus). La courbe inférieure $t_AC'T_B$ traduit la dépendance existant entre la température de fusion de l'alliage solide et la concentration. Donc, pour une même composition de l'alliage, sa température de fusion diffère de la température de durcissement, l'alliage solide fondant à une température, tandis que l'alliage liquide durcit à une autre température. Et, inversement, à une même température, c'est le liquide d'une composition qui cris-

talise, tandis que c'est l'alliage solide d'une autre composition qui se met à fondre.

Là, de même, la solidification et la fusion se réalisent non pas à une température donnée, mais dans un certain intervalle de températures. Ainsi, si l'on refroidit l'alliage liquide de composition figurée par le point K, une fois atteinte la température correspondant au point K', des cristaux commenceront à précipiter, mais leur composition sera toutefois déterminée par le point K'' et non pas par le point K. Ils contiendront donc le composant B en plus grande quantité que l'alliage liquide. Aussi le liquide s'enrichira-t-il de la

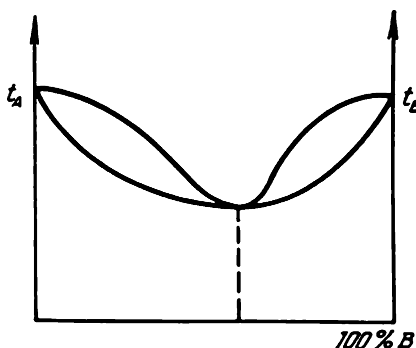


Fig. 189.

composante A, la température de la solidification baissant le long de la courbe $t_AC't_B$.

La région entourée par la courbe en forme de cigare est ainsi constituée de l'alliage liquide et des cristaux de la solution solide.

Quelquefois le diagramme d'état des alliages a l'aspect représenté sur la figure 189. Le « cigare » s'y trouve quelque peu « écrasé », de sorte que les courbes solidus et liquidus possèdent un minimum et au point de ce minimum ces courbes se touchent. L'alliage de la composition correspondant au point de contact durcit et fond aussitôt à une température déterminée, comme c'est le cas pour le mélange eutectique des alliages du premier groupe.

L'établissement expérimental du diagramme d'état (de fusion) s'effectue sur la base de l'analyse dit thermique consistant dans le tracé des courbes de refroidissement et d'échauffement des mélanges des composants étudiés dans des proportions différentes. Ces mesures permettent d'obtenir les températures du début et de la fin de cristallisation, qui sont ensuite utilisées à l'établissement des graphiques décrits plus haut (voir ci-dessous).

Pour une analyse détaillée des particularités du système ainsi que de l'interaction des composants entre eux, on établit en outre des

diagrammes appelés diagrammes propriété-composition, c'est-à-dire des courbes de dépendance d'une grandeur caractérisant une propriété quelconque du système (dureté, résistivité électrique, viscosité, etc.) de sa composition à température constante. Ces diagrammes, à côté des diagrammes d'état, servent de base à l'analyse dite physico-chimique des systèmes binaires et des systèmes plus compliqués, mise au point par N. S. Kournakov.

§ 135. Purification des métaux par la méthode de zone fondue

Le diagramme d'état d'un système binaire de la figure 188, qui représente des solutions solides, montre que les états solide et liquide de la matière de l'alliage peuvent se trouver en équilibre à des concentrations différentes des composants. C'est ainsi que le refroidisse-

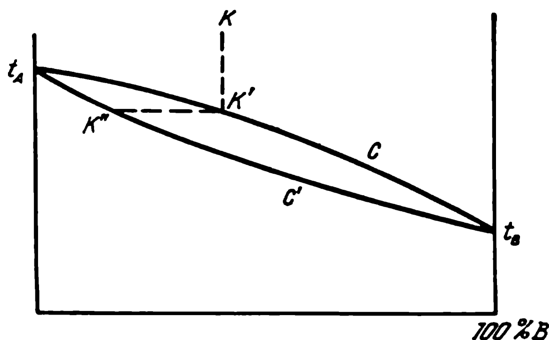


Fig. 190.

ment de l'alliage du point K, correspondant à la solution liquide, jusqu'au point K', situé sur la ligne liquidus (voir fig. 188), se traduit par l'apparition dans le bain de fusion des cristaux solides à composants correspondant non pas au point K' mais à K''. Pour le cas représenté sur la figure 188 la teneur en composant B du cristal solide est donc supérieure à la teneur en ce composant du liquide avec lequel il se trouve en équilibre.

Il en est ainsi dans ce cas où l'addition du composant B élève le point de fusion de la substance A. Si la substance B, au lieu d'élever, entraînait l'abaissement de la température de fusion de A, le diagramme d'état de ce système aurait l'aspect représenté sur la figure 190.

La teneur en composant B des cristaux précipités au cours du refroidissement serait alors inférieure à celle du liquide avec lequel ils se trouvent en équilibre.

Le fait que la concentration de l'un des composants de l'alliage dans les phases solide et liquide en contact peut être différente est utilisé pour la purification (raffinage) des métaux des impuretés par la *méthode dite de zone fondue.*

Il s'agit d'éliminer du métal (ou d'une autre substance quelconque) les infimes impuretés étrangères qu'ils recèlent après fabrication et qu'il est difficile d'éliminer par d'autres procédés. C'est un problème très important auquel on se heurte non seulement au cours des recherches scientifiques, mais également dans des domaines importants de la technique.

La méthode de raffinage au moyen d'une source chaude consiste à créer dans l'échantillon soumis à la purification une étroite zone fondue se déplaçant le long de l'échantillon (fig. 191). Le mouvement de la zone est assuré soit par le déplacement de la source chaude le long de l'échantillon, soit par le déplacement de l'échantillon, la source chaude restant en place.

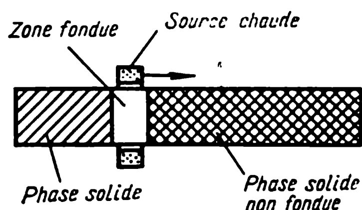


Fig. 191.

En se déplaçant le long de l'échantillon, la zone fondue laisse derrière elle une région de fusion solidifiée qui reste en contact avec la phase liquide de la zone. Si l'impureté est telle qu'elle entraîne un abaissement du point de fusion de la substance principale (voir fig. 190), on aura alors dans la zone fondue une concentration d'impuretés plus grande que dans la phase solide laissée derrière. Une partie des impuretés a donc été éliminée de la phase solide et a passé dans la phase liquide qui se déplace le long de l'échantillon. La concentration maximale en impuretés sera atteinte dans la partie extrême droite de l'échantillon, où aboutit la zone fondue (fig. 191). La partie gauche se trouve appauvrie en impuretés, c'est-à-dire partiellement purifiée.

Après un seul passage de la zone fondue le degré de raffinage atteint est relativement faible, la région purifiée constituant essentiellement au bout de l'échantillon. L'efficacité de la méthode peut être sensiblement augmentée en répétant plusieurs fois le défilement de la zone fondue le long de l'échantillon. Cela peut être réalisé, par exemple, en utilisant non pas une seule mais plusieurs sources chaudes se suivant les unes des autres, comme c'est montré sur la figure 192.

Le résultat de la purification par la méthode de zone fondue dépend de plusieurs facteurs et, avant tout, des propriétés de la substance raffinée ainsi que des impuretés qui y sont contenues. Un des facteurs les plus importants dont dépend l'efficacité de la méthode de zone fondue est le *coefficient de distribution* K, qui est égal au rap-

port des concentrations de l'impureté dans les phases solide (C_s) et liquide (C_l):

$$K = C_s/C_l.$$

Dans les systèmes où l'impureté abaisse le point de fusion de la substance principale, le coefficient K est inférieur à l'unité. Par contre, dans les systèmes où l'impureté entraîne une élévation de la

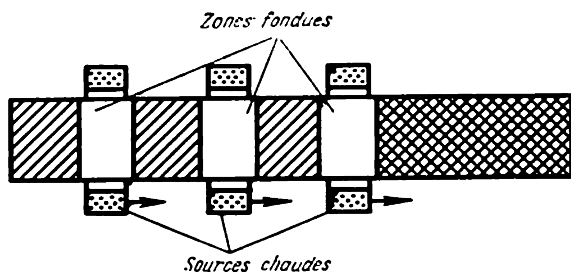


Fig. 192.

température de fusion, K est supérieur à l'unité. Quand K est égal à l'unité, le raffinage par la méthode de zone fondue est évidemment inefficace, car cette méthode est justement basée sur la différence des concentrations C_s et C_l. Il est évident que la méthode de la zone fondue est d'autant plus efficace que le coefficient de distribution est plus faible (pour les systèmes aux diagrammes d'état représentés sur fig. 190).

Dans la méthode de zone fondue décrite la purification de l'échantillon est une opération périodique. Mais elle peut être rendue continue en dotant l'installation de zone fondue d'un dispositif alimentant en matériau raffiné et en éliminant au cours de fonctionnement de l'installation les produits raffinés et contaminés. Le schéma d'une telle installation est donné à la figure 193. Elle comprend deux tubes verticaux A et B et un bain C contenant la substance fondue alimentant l'installation. Dans le tube de gauche les sources de chaleur produisant les zones fondues se déplacent vers le bas. Aussi à l'extrémité inférieure du tube s'accumulent-ils des produits conta-

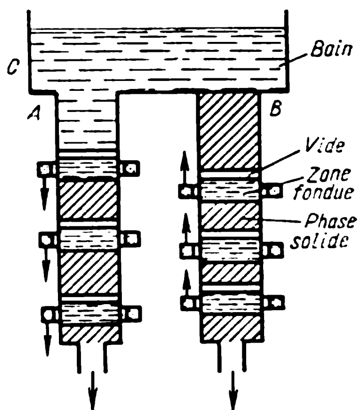


Fig. 193.

minés qui sont évacués vers l'extérieur. Dans le tube de droite, au contraire, les sources de chaleur, et avec elles les zones fondues se déplacent vers le haut. A l'extrémité inférieure de ce tube s'accumule le produit raffiné qui peut aussi être évacué. Les vides engendrés au cours de l'évacuation des produits contaminés et raffinés remontent vers le haut en entretenant ainsi le mouvement du matériau dans l'installation. Aussi la méthode décrite de raffinage continu porte-t-elle souvent le nom de méthode de *surraffinage par fusion en zone en continu*.

La méthode de zone fondue permet d'atteindre un degré de purification assez élevé. C'est ainsi, par exemple, qu'on arrive à obtenir par cette voie le germanium (c'est pour le raffinage de cette substance que la méthode de zone fondue a été mise au point pour la première fois) dont la teneur en impuretés est d'environ 10^{-7} %. Cette méthode permet d'obtenir d'autres métaux également ainsi que des semi-conducteurs à très faible teneur en impuretés. Elle peut être également utilisée à la purification non seulement des métaux mais aussi de différents composés organiques et minéraux, etc.

La zone fondue n'est pas seulement utilisée pour la simple purification des matériaux des impuretés. Elle permet de venir à bout de certains autres problèmes, y compris ceux qui ne se prêtent pas à la résolution par un autre procédé. C'est ainsi, par exemple, qu'on a mis au point une méthode de zone fondue garantissant une répartition régulière rigoureuse des impuretés dans l'échantillon (*égalisation en zone fondue*), ce qui s'est avéré très important pour la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs. La fusion en zone permet aussi non seulement de purifier les substances, mais de procéder à la fabrication des monocristaux à partir de cette substance, d'y introduire et d'y dissiper les impuretés, etc. C'est en somme une méthode de dosage des impuretés au sein de la substance. Il n'est donc pas étonnant de voir cette méthode se répandre de plus en plus et, en même temps, de voir s'élargir le champ de substances auxquelles elle est applicable.

§ 136. Mesure expérimentale de la température de fusion

Il existe un grand nombre de procédés permettant de déterminer la température de fusion. La méthode utilisée le plus souvent est celle de relevée de la courbe de fusion ou de congélation de la substance, c'est-à-dire de la courbe de dépendance de la température de la substance fondue ou congelée du temps, aux conditions extérieures évidemment constantes. Comme il a déjà été mentionné, ces courbes (voir fig. 179) comportent un palier marquant l'arrêt de l'échauffement ou du refroidissement. La température correspondant à ce palier est justement le point de fusion de la substance, qui coïncide (pour les substances pures) avec la température de congélation.

Pour la relevée de la courbe, le récipient (pot de fusion) avec la substance étudiée est placé dans un four, où, à mesure qu'il est chauffé, on enregistre, après des intervalles déterminés, la température de la substance dans le pot de fusion (le thermomètre doit être en contact direct avec la substance). On relève généralement la courbe de congélation et non pas la courbe de fusion à partir d'une température de 10 à 20° supérieure à la température de fusion. Après avoir construit le graphique de la dépendance de la température T_{con} du temps t, il devient facile de déterminer le point de fusion.

Pour la commodité des mesures, il est souhaitable que la vitesse de refroidissement ne soit pas trop élevée, pas plus de deux degrés par minute. Il est utile de remuer la fusion dans le pot pour qu'au sein du volume de la fusion n'apparaissent pas des gradients de température.

Il faut évidemment s'assurer que les matériaux du pot de fusion, du thermomètre, ainsi que d'autres pièces entrant en contact avec la substance étudiée ne la contaminent pas, car la présence d'impuretés peut modifier la température de fusion.

Le procédé simple de détermination du point de fusion qu'on vient de décrire peut également être utilisé pour la mesure de la chaleur latente de fusion. Il faut pour cela relever la courbe d'échauffement au cours de la fusion.

La chaleur de fusion s'apprécie d'après la largeur du palier de cette courbe qui fournit évidemment la valeur de l'intervalle de temps Δt pendant lequel s'effectue l'absorption de la chaleur de fusion. Si l'on utilise dans l'expérience un four électrique, ce dernier dégage alors chaque seconde une quantité de chaleur égale à 0,239 UI, où U est la différence de potentiels aux extrémités de l'enroulement du four et I, l'intensité du courant qui le parcourt. Durant le temps Δt (largeur du palier) il se dégage donc 0,239 $UI\Delta t$ calories. Si la masse de la substance dans le pot de fusion est m, la chaleur latente spécifique de fusion L est alors déterminée d'après la formule :

$$L = 0{,}239\ UI\Delta t/m.$$

Il est clair que pour déterminer L il faut placer dans le circuit électrique des appareils pour la mesure de U et de I. Il faut également assurer une bonne isolation du four pour être sûr que la chaleur 0,239 $UI\Delta t$ est effectivement dépensée à la fusion de la substance.

On détermine souvent la température de fusion d'après les variations brusques de certaines propriétés physiques de la substance avec le passage par le point de fusion. Ces propriétés sont la résistivité électrique, le volume spécifique, les propriétés magnétiques, etc.

§ 137. Propriétés thermiques des solides

Agitation thermique dans les solides. On a déjà mentionné que les agitations thermiques des particules dans le solide ne sont pas identiques à celles observées dans le liquide et le gaz. Les particules du solide, reliées les unes aux autres par des forces d'interaction qui sont fonction des distances interatomiques, ne peuvent effectuer que des oscillations autour d'une certaine position d'équilibre aux nœuds du réseau cristallin. Comme la substance ne peut se trouver à l'état solide qu'à des températures suffisamment basses, quand l'énergie des agitations thermiques, c'est-à-dire kT, est de beaucoup inférieure à l'énergie potentielle de l'interaction des particules, les oscillations des atomes autour de la position d'équilibre sont très faibles. L'énergie de ces oscillations constitue précisément l'énergie interne du solide qui détermine sa température.

Au zéro absolu, tous les mouvements atomiques s'arrêtent. Le cristal doit être parfaitement ordonné, de manière que son entropie soit nulle. Or la théorie quantique aboutit à la conclusion que même au zéro absolu les particules possèdent une certaine énergie, qui est d'autant plus grande que la masse de la particule est petite. Cette énergie ne peut être enlevée aux particules à aucune condition. L'existence de cette énergie *nulle* n'empêche pas que l'entropie du solide devienne nulle au zéro absolu, car l'entropie est liée aux agitations thermiques désordonnées, tandis que l'énergie nulle n'est pas une énergie thermique. Et si le cristal est dénué de défauts, son entropie tend alors vers zéro à l'approche du zéro absolu.

L'énergie nulle est généralement de beaucoup inférieure à l'énergie d'interaction des particules et elle ne s'oppose donc pas à la congélation de la substance. Et c'est seulement dans un cas unique, notamment dans celui de l'hélium, que l'énergie nulle se manifeste de façon si importante qu'il devient nécessaire de faire intervenir une pression extérieure sans laquelle l'hélium ne peut se congeler. Toutes les autres substances se congèlent avant que l'énergie nulle ne puisse exercer une influence sensible sur leurs propriétés.

Capacité calorifique des solides. Ainsi donc le corps solide est un ensemble de particules en oscillation, d'oscillateurs. En communiquant de la chaleur au corps, cette dernière est dépensée à l'augmentation de l'énergie d'oscillation des oscillateurs, qui se compose des énergies cinétique et potentielle. Si les oscillations sont harmoniques, les deux parties de l'énergie totale sont mutuellement égales.

Toute oscillation peut être développée en trois composantes suivant les axes de coordonnées, l'énergie de chaque composante constituant également une somme d'énergies potentielle et cinétique mutuellement égales.

La théorie cinétique des gaz nous enseigne que l'énergie cinétique moyenne de l'atome le long de l'un des axes est égale à $1/2\ kT$. C'est

l'énergie cinétique correspondant à un degré de liberté. Mais puisque l'énergie potentielle de l'oscillateur est égale à l'énergie cinétique, l'énergie totale correspondant à un degré de liberté est donc égale à $2 \times 1/2\ kT = kT$.

Comme chaque atome (oscillateur) possède trois degrés de liberté et si l'on admet, comme on l'a fait dans la théorie des gaz parfaits, qu'à chaque degré de liberté correspond la même énergie cinétique $1/2\ kT$, l'énergie totale d'un atome du solide est donc égale à $3 \times \times 2 \times 1/2\ kT = 3\ kT$.

Si le corps comprend N atomes, son énergie interne est $3\ NkT$. L'énergie interne d'une mole est donc $3\ N_0kT = 3\ RT$, où N_0 est le nombre d'Avogadro.

Quand on communique de la chaleur dans des conditions de volume constant, toute la chaleur est dépensée à l'augmentation de l'énergie interne. La capacité calorifique atomique à volume constant a donc pour expression

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = 3R \approx 6\ \text{cal/K}\cdot\text{mol} \approx 25{,}12\ J/\text{K}\cdot\text{mol}. \quad (137.1)$$

C'est le double de la chaleur molaire du gaz parfait (monoatomique). Il suffit donc de faire passer la substance de l'état gazeux à l'état solide pour que sa chaleur molaire double. Il devient évident de ce qui a été dit plus haut que le doublement de la capacité calorifique est la conséquence du fait qu'avec l'échauffement du solide la chaleur communiquée est dépensée à l'augmentation non seulement de l'énergie cinétique des particules mais également de leur énergie potentielle.

Il s'ensuit de la formule (137.1) que la chaleur atomique (c'est-à-dire la chaleur de l'atome-gramme) des solides est une grandeur constante, la même pour toutes les substances et indépendante de la température. Cette assertion porte le nom de *loi de Dulong et Petit.*

L'expérience montre qu'à des températures ordinaires la chaleur atomique de la plupart des solides (éléments chimiques) est, en effet, proche de la valeur de 6 cal/K·mol et ne dépend presque pas de la température. Il y a cependant des exceptions. Pour quatre éléments chimiques, le béryllium, le bore, le silicium et le diamant, la chaleur spécifique est de beaucoup inférieure aux températures ordinaires à $3R$ et dépend sensiblement de la température. Avec l'élévation de la température la chaleur spécifique de ces substances s'accroît et tend tout de même vers $3R$.

Ce n'est pas la seule dérogation à la loi de Dulong et Petit. Aux basses températures (de beaucoup inférieures à la température ambiante), la chaleur spécifique de toutes les substances, y compris celles qui respectent la loi de Dulong et Petit aux températures ordinaires, tombe rapidement en tendant vers zéro au zéro absolu de la température. La figure 194 représente la courbe expérimentale de la

dépendance de la capacité calorifique C_p (c'est précisément la capacité calorifique à pression constante qu'on détermine expérimentalement) de la température pour l'argent.

De nombreuses expériences ont montré qu'en règle générale ce n'est pas la loi de Dulong et Petit qui est respectée par les corps solides, mais plutôt la constance de dérogations à cette dernière. En fait, la chaleur spécifique des solides dépend de la température en diminuant avec son abaissement proportionnellement au cube de la température pour tendre vers une valeur nulle au zéro absolu. Il s'ensuit que le béryllium, le bore, le silicium et le diamant ne cons-

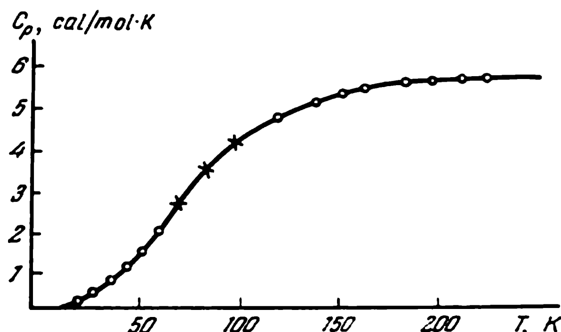


Fig. 194.

tituent pas une exception, mais une règle, la température ambiante étant pour ces substances une température basse.

La loi de Dulong et Petit est, comme on l'a vu, un corollaire de la loi de distribution régulière de l'énergie suivant les degrés de liberté. Le fait que les solides ne respectent pas en réalité la loi de Dulong et Petit aux basses températures montre donc que l'hypothèse de la distribution uniforme de l'énergie suivant les degrés de liberté n'est qu'une approximation.

La dépendance observée expérimentalement de la capacité calorifique de la température peut s'expliquer sur la base des conceptions quantiques.

On a indiqué plus haut que les molécules du solide sont des oscillateurs. Selon la théorie quantique, l'énergie de l'oscillateur est un multiple entier de la quantité $h\nu$, où ν est la fréquence d'oscillations de l'oscillateur, h la constante universelle de Planck égale à $6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg·s. L'énergie de la molécule en oscillation peut donc s'écrire sous la forme :

$$w = nh\nu, \qquad (137.2)$$

où n est un nombre entier quelconque. Pour des solides différents ν peut varier et, partant, leur énergie est également différente. Pour

simplifier l'argument on propose comme l'a fait Einstein d'admettre que toutes les molécules oscillent avec la même fréquence, ce qui ne correspond pas à la réalité.

Quelle est donc l'énergie moyenne $\overline{w}$ d'une molécule ?

En profitant de la formule de Boltzmann (voir § 9), on peut trouver la partie des molécules possédant l'énergie $w = nh\nu$:

$$N = N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}.$$

L'énergie moyenne de la molécule $\overline{w}$, égale au rapport de la somme des énergies à la somme du nombre de molécules, s'exprime alors par l'expression :

$$\overline{w} = \frac{\sum_n wN_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_n N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu \sum_n ne^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}},$$

où, en notant $h\nu/kT = x$, il vient:

$$\overline{w} = \frac{h\nu \sum_n ne^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}}.$$

Pour n grand

$$\frac{\sum_n ne^{-nx}}{\sum e^{-nx}} = -\frac{d}{dx} \operatorname{Log} \sum e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \operatorname{Log} \frac{1}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}$$

et

$$\overline{w} = \frac{h\nu}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Ainsi donc, à la différence de la théorie classique selon laquelle l'énergie moyenne d'une molécule $\overline{w} = kT$, d'après la théorie quantique elle est égale à :

$$\overline{w} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{137.3}$$

Il est facile de se convaincre qu'aux hautes températures, quand $kT \gg h\nu$, les deux expressions coïncident. En effet, si l'on se limite aux deux premiers termes du développement en série de la fonction $e^{h\nu/kT}$, il vient :

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT},$$

et (137.3) se réduit à l'expression

$$w = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT.$$

L'énergie d'une mole, qui est égale à 3 N_0kT d'après la théorie classique, a pour expression

$$U = 3N_0 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

tandis que la chaleur spécifique

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_0k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}. \qquad (137.4)$$

Pour des T grands, l'expression (137.4) fournit pour la chaleur spécifique C_V une valeur égale à $3R$, c'est-à-dire la valeur de la loi de Dulong et Petit, tandis que pour $T = 0$ la chaleur spécifique devient nulle, en conformité absolue avec l'expérience.

La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température calculée d'après la théorie d'Einstein est en somme proche de celle établie par l'expérience et c'est seulement aux basses températures qu'il y a désaccord important entre la théorie et l'expérience. Ce désaccord s'explique évidemment par l'arbitraire de l'hypothèse suivant laquelle toutes les oscillations des molécules du solide s'effectuent avec une même fréquence ν. Cette fréquence est choisie de manière à rendre les valeurs de la capacité calorifique C_V calculée d'après (137.4) très voisines de celles obtenues expérimentalement. Il n'est pas étonnant qu'on n'y aboutisse pas pour toutes les valeurs de températures.

En conservant l'idée principale d'Einstein, Debye a perfectionné de façon sensible la théorie, en supposant qu'il existe dans le solide une suite de fréquences d'oscillations. La suite de fréquences d'oscillations d'un système s'appelle son *spectre*. Les oscillations dont il s'agit ici sont les oscillations élastiques qui assurent la propagation du son dans le solide, la vitesse du son étant en première approximation égale à $\sqrt{E/\rho}$ (E étant le module de Young, ρ, la densité du solide).

On rencontre le spectre de fréquence dans l'étude, par exemple, des oscillations d'une corde qui constituent le résultat de superpositions d'oscillations d'un nombre infini d'harmoniques au ton fondamental de la corde.

En théorie quantique on assimile l'énergie des oscillations sonores $h\nu$ à des particules particulières, les *phonons* (voir ci-dessous). Le nombre de fréquences d'oscillations est infiniment grand. Or le nombre d'atomes dans le solide bien que très grand (de l'ordre de 10^{22} par 1 cm^3), est fini ; il faut donc admettre, comme l'a fait Debye,

que le spectre d'oscillations dans le solide est limité à une certaine fréquence maximale ν_m. Il résulte de la théorie de Debye qu'à partir d'une certaine température Θ (température caractéristique de Debye) la capacité calorifique commence à diminuer rapidement avec l'abaissement de la température. C'est la température à laquelle l'énergie des agitations thermiques $k\Theta$ devient égale à l'énergie maximale des oscillateurs :

$$k\Theta = h\nu_m,$$

d'où

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}.$$

A des températures de beaucoup inférieures à Θ la chaleur spécifique varie avec le cube de la température (« loi de T^3 ») ce qui est en accord avec l'expérience.

On peut considérer la température de Debye Θ (non seulement par rapport à la chaleur spécifique) comme une frontière séparant les températures hautes et basses.

Sous l'angle de la théorie quantique de la chaleur spécifique le fait que certains éléments (diamant, bore, etc.) ne satisfont pas à la loi de Dulong et Petit, même à la température ambiante, s'explique précisément par la circonstance que la température caractéristique de Debye de ces éléments est si élevée que la température ambiante doit être considérée comme une basse température. Ainsi pour l'argent $\Theta = 210$ °C, pour l'aluminium ≈ 400 °C, pour le plomb ≈ 90 °C, tandis que pour le diamant elle est égale à 2000 °C.

Les mesures de la capacité calorifique et des ses variations en fonction de la température jouent un rôle important dans les études des corps solides. Cela est dû au fait que la chaleur spécifique se définit directement par des oscillations atomiques au sein du réseau cristallin. Il est évident que la nature de ces oscillations doit dépendre de la structure du réseau, de sa symétrie, etc. Aussi dans nombre de cas les transformations ayant lieu au sein d'une substance s'accompagnent-ils de différentes anomalies de la capacité calorifique.

En particulier, les transitions de phases de second ordre, aux cours desquelles il ne se dégage pas (et ne s'absorbe pas) de chaleur latente de transition, s'accompagnent d'un saut de chaleur spécifique, d'une discontinuité dans sa variation monotone avec la température. En étudiant la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, on peut y observer de telles transformations.

Notons en conclusion qu'il n'est possible de mesurer directement que la capacité calorifique à pression constante et non pas à volume constant, vu qu'il est impossible à cause de la dilatation thermique

d'assurer la constance du volume du corps. Toutefois, vu les faibles variations du volume au cours de l'échauffement, la différence entre les chaleurs spécifiques C_V et C_p est minime.

§ 138. Mesure de la capacité calorifique

La capacité calorifique se définit, comme on le sait, comme le rapport de la quantité de chaleur ΔQ fournie au corps à l'élévation de la température engendrée par cette chaleur:

$$C=\frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Pour déterminer la capacité calorifique C, il faut donc apporter à l'échantillon étudié une quantité de chaleur ΔQ mesurée de façon précise et établir ensuite la variation de température ΔT qui s'ensuit.

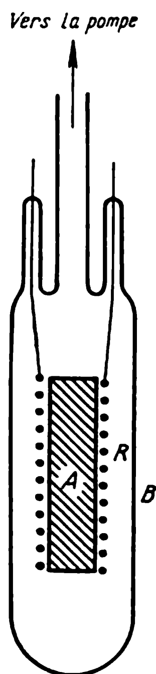


Fig. 195.

La mesure de ΔT ne présente pas de grandes difficultés. Les procédés actuels de mesure de la température permettent d'évaluer facilement une petite différence de températures à 0,001° près, or cela est habituelement suffisant. On peut également mesurer avec une grande précision la quantité de chaleur fournie au corps. Mais dans ce cas il faut s'assurer que la chaleur fournie et mesurée avec précision est réellement absorbée par l'échantillon, de sorte que la variation de température évaluée ΔT est précisément engendrée par la quantité mesurée de chaleur ΔQ. Or la chaleur fournie à l'échantillon peut ne pas être absorbée en entier par ce dernier. En outre, l'échantillon peut recevoir de la chaleur d'autres sources ou en perdre. Aussi existe-t-il toujours une certaine incertitude sur la valeur de la grandeur ΔQ et, partant, une erreur dans la détermination de C. Les efforts des expérimentateurs tendent justement à diminuer ces erreurs dans les mesures.

Les instruments servant à la mesure de la capacité calorifique s'appellent des calorimètres (si la capacité calorifique est connue, ils peuvent être utilisés à la mesure de la quantité de chaleur).

Il existe un grand nombre de calorimètres de construction très variée et, même, de principe différent. A titre d'exemple on décrira le schéma d'un des calorimètres souvent utilisé pour la mesure de la capacité calorifique (surtout aux basses températures).

L'instrument se compose (fig. 195) du calorimètre proprement dit, constitué par l'échantillon de la substance étudiée A sur lequel est

enroulée une résistance électrique *R*, et une enveloppe *B* entourant l'échantillon. La résistance *R* fait office en même temps de thermomètre à résistance se trouvant en contact avec l'échantillon. Le rôle de l'enveloppe est de garantir l'isolation thermique de l'échantillon de l'ambiance extérieure. L'isolation est assurée par la création d'un vide poussé à l'intérieur de l'enveloppe. L'échantillon est suspendu par des fils fins amenant en même temps le courant à la résistance. Dans un calorimètre idéal l'enveloppe doit protéger de façon sûre l'échantillon des interactions thermiques avec le milieu environnant, de sorte que l'échantillon n'en reçoive pas et n'y fournisse pas de chaleur. Les dispositifs d'amenée de chaleur et d'évaluation de la température ne doivent pas perturber cette isolation.

Dans ce calorimètre idéal les mesures se réduiraient aux opérations simples suivantes. Tout d'abord, avant de créer le vide à l'intérieur du calorimètre, on l'introduit dans un thermostat (par exemple, dans un four électrique, dans un récipient rempli de liquide de température donnée, etc.) pour porter l'échantillon à la température à laquelle doivent être effectuées les mesures. On crée ensuite à l'intérieur du calorimètre un vide, en isolant ainsi l'échantillon du thermostat. Après quoi, durant un temps déterminé (mesuré avec précision), on fait passer par la résistance un courant électrique en mesurant à ces extrémités la différence de potentiel ainsi que l'intensité de courant qui la parcourt. En mesurant maintenant l'élévation de la température engendrée par l'action de la résistance, on est en mesure de calculer la capacité calorifique de l'échantillon. En divisant la valeur obtenue de *C* par la masse de l'échantillon, exprimée en grammes ou en moles, on obtient respectivement la chaleur spécifique ou molaire de la substance dont est constitué l'échantillon.

§ 139. Dilatation thermique des solides

Il est bien connu que les solides une fois chauffés augmentent de volume. C'est le phénomène de la dilatation thermique. Etudions les raisons de l'augmentation du volume du corps chauffé.

Il semble évident que le volume du cristal doit augmenter avec l'augmentation de la distance interatomique moyenne. Donc l'élévation de la température doit entraîner l'augmentation de la distance moyenne entre les atomes du cristal. Quelle est la raison de l'accroissement de la distance entre les atomes avec l'échauffement ?

L'élévation de la température du cristal se traduit par l'augmentation de l'énergie des agitations thermiques, c'est-à-dire des oscillations thermiques des atomes dans le réseau (voir p. 498) et, partant, par l'accroissement de l'amplitude de ces oscillations.

Mais l'accroissement de l'amplitude d'oscillations des atomes ne se traduit pas toujours par l'augmentation de la distance moyenne entre les atomes.

Si les oscillations des atomes étaient rigoureusement harmoniques, chaque atome se rapprocherait alors de l'un des atomes voisins de la même distance qu'il s'éloignerait d'un autre atome et l'augmentation de l'amplitude de ses oscillations n'aurait entraîné aucune variation de la distance interatomique moyenne et, par conséquent, aucune dilatation thermique.

En réalité les atomes du réseau cristallin effectuent des oscillations *anharmoniques*. C'est la conséquence de la nature de dépendance des forces d'interaction des atomes de la distance qui les sépare. Comme il a été montré au début de ce chapitre (voir fig. 152 et 153), cette dépendance est telle qu'à de grandes distances entre les atomes les forces d'interaction atomique se manifestent sous forme de forces d'attraction, tandis qu'avec la diminution de cette distance elles changent de signe et deviennent des forces de répulsion, qui s'accroissent rapidement avec la diminution de la distance.

Cela conduit à ce qu'avec l'augmentation de l'amplitude d'oscillations des atomes du fait de l'échauffement du cristal, l'accroissement des forces de répulsion entre les atomes devient supérieur à celui des forces d'attraction. Autrement dit, il est plus facile à l'atome de s'éloigner de son voisin que de se rapprocher d'un autre atome. Cela doit nécessairement conduire à l'augmentation de la distance moyenne entre les atomes, c'est-à-dire à l'accroissement du volume du corps avec son échauffement.

D'où il s'ensuit que la cause de la dilatation thermique des solides réside dans les oscillations anharmoniques des atomes au sein du réseau cristallin.

La dilatation thermique se caractérise quantitativement par les coefficients de dilatation linéaire et cubique qu'on définit de la façon suivante. Soit un corps de longueur l qui avec la variation de la température de ΔT degrés modifie sa longueur de Δl. Le coefficient de dilatation linéaire se déduit de la relation

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T},$$

c'est-à-dire que le coefficient de la dilatation linéaire est égal à la variation relative de la longueur avec la variation de la température de un degré. De façon analogue, le coefficient de dilatation cubique β est défini par la formule

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T},$$

autrement dit, le coefficient β est égal à la variation relative du volume $\Delta V/V$ rapportée à un degré.

Il s'ensuit de ces formules que la longueur l_T et le volume V_T, à une certaine température différant de la température initiale de

ΔT degrés, sont donnés par les formules (pour ΔT petit):

$$l_T = l_0(1 + \alpha\Delta T) \quad \text{et} \quad V_T = V_0(1 + \beta\Delta T),$$

où l_0 et V_0 sont la longueur et le volume initiaux du corps.

Par suite de l'anisotropie des cristaux, le coefficient de dilatation linéaire α peut varier suivant la direction. Cela signifie que si l'on donne à un cristal la forme d'une sphère, cette dernière, après l'échauffement, perdra sa forme sphérique. On peut montrer que dans le cas le plus général cette sphère devient après l'échauffement un *ellipsoïde à trois axes* qui sont liés aux axes cristallins du cristal.

Les coefficients de dilatation thermique suivant ces trois axes portent le nom de *coefficients principaux de dilatation* du cristal.

Si on les désigne respectivement par α_1, α_2 et α_3, le coefficient de la dilatation cubique du cristal sera

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3.$$

Pour les cristaux de symétrie cubique, comme pour les corps isotropes,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \quad \text{et} \quad \beta = 3\alpha.$$

La sphère façonnée de ces corps conserve sa forme sphérique après l'échauffement (en augmentant, toutefois, son diamètre).

Dans certains cristaux (par exemple, hexagonaux)

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad \text{et} \quad \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

Les coefficients de dilatation linéaire et cubique restent pratiquement constants si les intervalles de températures dans lesquels ils sont mesurés sont petits, tandis que les températures sont élevées. Mais, en général, les coefficients de dilatation thermique dépendent de la température et, en outre, de la même façon que la capacité calorifique, c'est-à-dire qu'à des basses températures les coefficients α et β diminuent avec l'abaissement de la température proportionnellement au cube de la température, en tendant, comme la capacité calorifique, vers une valeur nulle au zéro absolu. Cela n'est pas étonnant, car la capacité calorifique comme la dilatation thermique sont liées aux oscillations du réseau: la capacité calorifique fournit la quantité de chaleur nécessaire à l'accroissement de l'énergie moyenne des agitations thermiques des atomes, qui dépend de l'amplitude des oscillations, quant au coefficient de dilatation thermique, il est directement lié à la distance moyenne entre les atomes, qui dépend également de l'amplitude des oscillations atomiques.

Il s'ensuit une loi importante établie par Grüneisen: *le rapport du coefficient de dilatation thermique à la chaleur atomique du solide d'une substance donnée est une grandeur constante* (*c'est-à-dire ne dépendant pas de la température*).

Les coefficients de dilatation thermique des solides sont généralement très petits, comme cela découle du tableau 22. Les valeurs du

Tableau 22

Coefficients de dilatation thermique des solides

Substance	α	Substance	α
Aluminium	$26\cdot10^{-6}$	Laiton	$19\cdot10^{-6}$
Argent	$19\cdot10^{-6}$	Duralumin	$22{,}6\cdot10^{-6}$
Silicium	$7\cdot10^{-6}$	Molybdène	$5\cdot10^{-6}$
Fer	$12\cdot10^{-6}$	Phosphore	$124\cdot10^{-6}$
Tungstène	$4\cdot10^{-6}$	Cuivre	$17\cdot10^{-6}$
Sodium	$80\cdot10^{-6}$	Zinc	$28\cdot10^{-6}$

coefficient α données au tableau correspondent à l'intervalle de températures allant de 0 à 100 °C.

Certaines substances ont un coefficient de dilatation thermique particulièrement petit. C'est le cas, par exemple, du quartz ($\alpha = 0{,}5\cdot10^{-6}$). Un autre exemple nous est fourni par l'alliage de nickel et de fer (36 % de Ni), connu sous le nom de métal invar ($\alpha = 1\cdot10^{-6}$). Ces substances ont reçu une large application dans la construction d'appareils de contrôle et de mesure de précision.

§ 140. Conductibilité thermique

S'il y a dans un solide une différence de températures entre ses différentes parties, alors, comme cela se produit dans les gaz et les liquides, la chaleur est transmise de la partie plus chaude vers la partie plus froide.

A la différence des fluides, dans un solide il ne peut y avoir de convection, c'est-à-dire de déplacement de la masse de substance avec la chaleur. La transmission de la chaleur dans un solide ne s'effectue donc que par conduction de la chaleur.

Le mécanisme de la transmission de chaleur traduit la nature des agitations thermiques qui s'y déroulent. Un corps solide est un ensemble d'atomes effectuant des oscillations. Mais ces oscillations ne sont pas indépendantes les unes des autres. Les oscillations peuvent se transmettre (à la vitesse du son) des atomes aux atomes. Il se forme alors une onde au moyen de laquelle se propage l'énergie des oscillations. C'est par cette propagation des oscillations que s'effectue la transmission de la chaleur.

Quantitativement la transmission de chaleur dans le solide se décrit de la même façon que dans le gaz. Si à travers l'unité de section, perpendiculairement à sa surface se transmet en l'unité de temps une quantité de chaleur q, cette dernière est liée à la différence de

températures engendrant la transmission par la relation [voir (45.1)]

$$q = -\varkappa \frac{dT}{dx},$$

où dT/dx est le gradient de températures dans la direction X. La grandeur q est le flux de chaleur. La grandeur du coefficient de conductibilité thermique $\varkappa$ ne peut être calculée comme on l'a fait pour le gaz, qui est un système plus simple composé de particules n'entrant pas en interaction.

De façon approchée on peut calculer le coefficient de conductibilité thermique du solide sur la base des arguments quantiques.

Phonons. La théorie quantique permet d'accorder les oscillations se propageant à la vitesse du son dans le solide avec des particules fictives, les phonons. Chaque particule se caractérise par une énergie, égale à la constante de Planck, multipliée par la grandeur qui, en physique classique, porte le nom de fréquence d'oscillation ν. L'énergie du phonon est donc égale à $h\nu$.

Si l'on admet la conception de phonons, on pourra dire que les mouvements thermiques au sein du solide sont le fait de ces phonons, de sorte qu'au zéro absolu ces phonons disparaissent, tandis qu'avec l'élévation de la température leur nombre augmente et non pas de manière linéaire, mais suivant une loi plus compliquée (aux basses températures, proportionnellement au cube de la température).

On peut maintenant assimiler le solide à un récipient contenant un gaz composé de phonons et qui, à des températures pas trop élevées, peut être pris pour un gaz parfait. Comme dans le cas d'un gaz ordinaire, la transmission de chaleur dans le gaz à phonons s'effectue sous l'effet de collisions des phonons avec les atomes du réseau, et tous les arguments avancés au cours du calcul du coefficient de conductibilité thermique des gaz parfaits (voir ch. III) restent valables dans ce cas aussi. On peut donc exprimer le coefficient de conductibilité thermique du solide par une formule absolument identique [voir (47.3)]:

$$\varkappa = \frac{1}{3} \rho c_V \cdot \lambda c,$$

où ρ est la densité du corps, c_V, sa chaleur spécifique et c, la vitesse du son dans le solide.

Il est quelque peu plus compliqué de calculer la longueur du libre parcours des phonons λ. On peut estimer que cette grandeur est inversement proportionnelle à la température absolue. Aussi le coefficient de conductibilité thermique est-il également inversement proportionnel à la température:

$$\varkappa = \frac{a}{T},$$

où a est une certaine constante variant pour chaque substance.

Dans les métaux la transmission de chaleur s'effectue non seulement par vibrations réticulaires mais aussi grâce aux particules chargées, les électrons, qui remplissent en même temps le rôle de véhicule du courant électrique au sein du métal. A des hautes températures la part des électrons dans la transmission de chaleur est de beaucoup supérieure à celle des vibrations réticulaires. C'est la raison de la grande conductibilité thermique des métaux par rapport aux substances non métalliques, où les phonons sont les seuls véhicules de la chaleur.

C'est ainsi que le coefficient de conductibilité thermique de l'aluminium est de 238 W/m·K, tandis que pour le quartz il ne dépasse pas 5. Rappelons que le coefficient de conductibilité thermique des gaz dans les conditions normales est $\sim 10^{-3}$ W/m·K. A des températures plus basses (mais non les plus basses) c'est la transmission de chaleur par les vibrations réticulaires qui l'emporte, car elle croît avec l'abaissement de la température, tandis que la conductibilité électronique ne dépend pas de la température. Aux températures les plus basses la part électronique de la conductibilité redevient de nouveau prépondérante.

Toutefois, dans les supraconducteurs, où le courant électrique ne rencontre pas de résistance, la conductibilité thermique due aux électrons est pratiquement inexistante : les électrons qui transportent le courant électrique sans trouver de résistance, ne participent plus à la transmission de la chaleur qui s'effectue dans les supraconducteurs uniquement grâce aux vibrations réticulaires.

Mesure de la conductibilité thermique. Il résulte de l'équation de la transmission de chaleur

$$q = -\varkappa \frac{dT}{dx}$$

que pour déterminer le coefficient de conductibilité thermique il faut mesurer la quantité de chaleur q, traversant en unité de temps l'unité de la section du solide, et le gradient de température le long de ce dernier.

Dans ces mesures on est mis en face de difficultés de même genre que dans la mesure de la capacité calorifique. C'est que dans les deux cas il s'agit de mesurer une quantité de chaleur et une variation de température. Dans l'un et l'autre cas la quantité de chaleur fournie peut se perdre et, par suite, ne pas figurer dans le phénomène étudié. Dans la mesure de la conductibilité thermique, comme de la capacité calorifique, il s'agit donc d'attacher le maximum d'attention à l'élimination des erreurs dues à ce que la chaleur n'est pas transmise en entier par le corps étudié et qu'une partie peut se dissiper dans le milieu environnant par les surfaces latérales.

On a donné sur la figure 196 un schéma élémentaire de la mesure de la conductibilité thermique du solide.

La substance étudiée en forme d'une tige A est chauffée à un bout par une source de chaleur quelconque (résistance électrique, vapeur d'un liquide bouillant), tandis que l'autre bout est maintenu à une température constante (par exemple, par un courant d'eau). En deux points de la tige, a et b, on place dans des évidements spéciaux des thermomètres ou des thermo-éléments.

Sur toute sa longueur, la tige est entourée d'une enveloppe calorifique afin de diminuer les pertes de chaleur par les surfaces latérales. Il est recommandé également dans ce but de polir les surfaces de la tige.

Quelque temps après l'enclenchement de la source chaude, il s'établit un état stationnaire pour lequel le gradient de température devient le même tout au long de la tige. Il peut donc être déterminé comme $(T_1 - T_2)/l$, où T_1 et T_2 sont les températures aux points

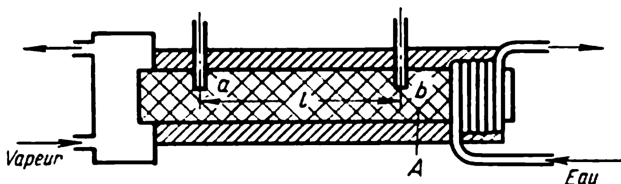


Fig. 196.

a et b et l la distance entre ces points. Le coefficient de conductibilité thermique se détermine d'après l'égalité

$$\varkappa = \frac{ql}{T_1 - T_2}.$$

La puissance de la source chaude q se détermine facilement à partir de l'intensité du courant et de la différence des potentiels.

Examinons encore un exemple d'installation servant à la mesure de la conductibilité thermique des substances, mauvais conducteurs de chaleur. Il est opportun dans ce cas de donner à l'échantillon étudié une forme de lame ou de disque. Le montage schémique de l'expérience est donné à la figure 197. La lame A de la substance étudiée est placée sur une plaque massive B qu'on refroidit. Au-dessus de l'échantillon on dispose une plaque R réchauffée par le courant électrique.

Pour éliminer l'action des extrémités de l'échantillon, on l'entoure d'un anneau A' fait du même matériau. Un anneau de protection R' entoure également le réchauffeur. Enfin, au-dessus du réchauffeur on dispose un second réchauffeur R'' dont la température est maintenue de manière à rendre les températures des surfaces supérieure et inférieure du réchauffeur principal R identiques. La chaleur transmise de R vers le haut est ainsi compensée par la chaleur de R''.

Avec ce montage de l'appareil on peut considérer que la chaleur provenant de R est entièrement transmise par l'échantillon étudié, ce dernier ne perdant pas de chaleur puisqu'il est protégé par l'anneau réchauffé avec l'échantillon.

A l'aide des thermomètres t_1 et t_2 on mesure les températures T_1 et T_2 des deux surfaces de l'échantillon.

Après la mesure de la puissance du réchauffeur q et de la différence de températures, on détermine la conductibilité thermique

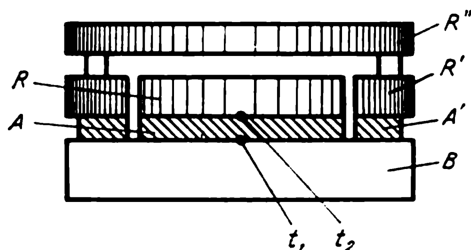


Fig. 197.

suivant la formule

$$\varkappa = \frac{qd}{(T_1 - T_2) S},$$

où d est l'épaisseur de la lame A et S est l'aire de sa surface.

Les pertes de chaleur sont également éliminées en donnant à l'échantillon la forme d'un cylindre creux ou celle d'une sphère et en plaçant le réchauffeur sur l'axe du cylindre ou au centre de la sphère.

§ 141. Diffusion dans les solides

Bien que le solide se caractérise par un arrangement régulier des atomes en réseau cristallin, les déplacements des atomes peuvent également avoir lieu en son sein. Les agitations thermiques qui, en général, constituent de faibles oscillations, conduisent dans certains cas à la perte par ces atomes de leur place dans le réseau. La possibilité de ces arrachements d'atomes est confirmée par le fait que les solides peuvent s'évaporer. Il est vrai qu'au cours de l'évaporation l'arrachement des atomes s'effectue de la couche superficielle, mais il n'y a aucune raison d'affirmer qu'un tel arrachement n'est pas possible au sein du solide.

C'est justement parce que les atomes quittent les places occupées aux nœuds du réseau qu'on voit se manifester les défauts cristallins tels que les défauts de Schottky ou de Frenkel. Ces arrachements des atomes de leur place, ainsi que leur déplacement ultérieur au

sein du cristal sont également liés au phénomène de diffusion dans les solides.

De même que dans les gaz, les particules des solides possèdent des énergies différentes d'agitations thermiques. A toute température il se trouve une certaine quantité d'atomes dont l'énergie est de beaucoup supérieure à la moyenne, étant suffisamment grande pour leur permettre de se déplacer et d'occuper une nouvelle position dans le réseau cristallin. Plus la température est élevée, plus le nombre de ces atomes est grand. Le coefficient de diffusion croît donc rapidement avec l'élévation de la température (suivant une loi exponentielle). Mais comme le nombre d'atomes possédant une énergie suffisamment grande est toujours petit (si la température est beaucoup inférieure à la température de fusion), la diffusion au sein du solide s'avère un processus encore plus lent qu'au sein des gaz et des liquides. Ainsi le coefficient de diffusion du cuivre dans de l'or à 300 °C est de $1,5 \cdot 10^{-13}$ cm²/s. A titre de comparaison notons que la diffusion de la solution de méthanol dans l'eau s'effectue à un $D = 1,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, tandis que la diffusion de l'argon dans l'hélium s'effectue à un $D = 0,7$ cm²/s. Néanmoins la diffusion au sein des solides est un facteur important dans nombre de processus. Elle a lieu au sein des substances pures (on parle alors d'une autodiffusion), dans des substances composées, ainsi qu'au sein des mono- et polycristaux.

L'expérience (en particulier, les études menées au moyen des atomes dits marqués) montre que la diffusion dans les solides s'effectue essentiellement par les trois modes suivants :

1. Les atomes voisins échangent leurs places, comme c'est montré sur la figure 198. Cet échange peut se produire, par exemple, à la suite d'un pivotement de la paire d'atomes échangés autour du point médian.

2. L'atome occupant une place au nœud du réseau le quitte et vient occuper une place interstitielle où il subit des migrations (fig. 199).

3. Les atomes occupant des nœuds viennent prendre la place des nœuds vides appelés lacunes ou vacances (fig. 200). Ce dernier phénomène n'est possible que pour des cristaux à défauts, car les lacunes constituent des défauts cristallins. Il va de soi que l'occupation par les atomes des places vides constitue une opération équivalente au déplacement des lacunes mêmes dans la direction opposée à celle du mouvement des atomes.

Le rôle le plus important revient, à ce qu'il paraît, au troisième mode de diffusion. Pour qu'il se réalise, il doit exister au sein du solide un gradient de densité des lacunes, de sorte que les atomes (de même que les lacunes) se déplacent plus fréquemment dans une direction plutôt que dans une autre. Dans les polycristaux un rôle important est joué par le phénomène d'occupation des places vides

à la frontière de petits cristaux (des grains). Il semble que dans la formation des lacunes, sans lesquelles la diffusion ne peut avoir lieu, une grande importance revient aux dislocations.

L'étude expérimentale de la diffusion dans les solides s'effectue en assurant un bon contact entre les substances étudiées, puis on les maintient en cet état pendant un temps prolongé à la température de l'expérience. Ce temps écoulé, on découpe successivement des couches minces, perpendiculairement à la direction de la diffusion, et on étudie la concentration des substances diffusées suivant l'éloignement du point de contact.

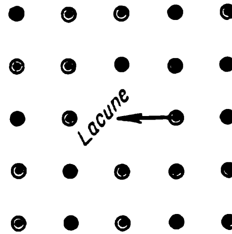


Fig. 200.

Ces derniers temps on utilise largement des substances radioactives artificielles dont la présence est facilement décelée par leur radiation.

Cette méthode (méthode des traceurs) permet d'étudier le phénomène d'autodiffusion, c'est-à-dire la diffusion au sein du solide des atomes composant le corps lui-même.

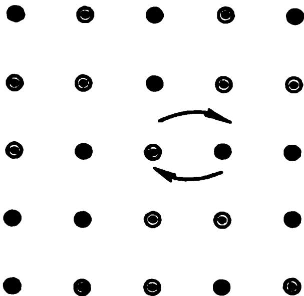


Fig. 198.

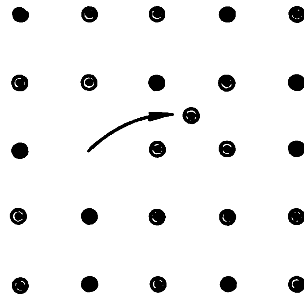


Fig. 199.

La loi générale de la diffusion dans les solides est la même que dans les gaz et les liquides. C'est la loi de Fick, mentionnée à maintes reprises.

En ce qui concerne le coefficient de diffusion D, on peut obtenir son expression sur la base des arguments semblables à ceux utilisés à la page 342 en rapport avec le problème de la diffusion dans les liquides. La diffusion au sein du solide se réalise également par sauts des atomes de leur position d'équilibre aux nœuds du réseau cristallin. Quant à la distance du saut, on peut maintenant affirmer de façon certaine qu'elle est égale à la constante du réseau a.

Il faut toutefois tenir compte de ce qu'au cas où la diffusion s'effectue suivant le mode d'occupation des lacunes, l'atome ne peut réaliser le saut à partir du nœud que si le nœud voisin du réseau est vide, c'est-à-dire constitue une lacune, comme c'est montré à la figure 200. Mais même au cas d'un tel voisinage l'atome doit posséder une énergie supplémentaire q pour que le saut dans la lacune s'effectue. C'est qu'au nœud du réseau l'énergie potentielle de l'atome est minimale. Aussi tout déplacement de l'atome du nœud, y compris le déplacement dans la lacune voisine, nécessite une énergie supplémentaire qu'il peut acquérir avec une certaine probabilité du fait des fluctuations. Comme toujours, cette probabilité est définie par la loi de Boltzmann:

$$\frac{n}{n_0}=e^{-q/kT}.$$

q est ici l'énergie nécessaire au saut du nœud du réseau, *l'énergie de transition de l'atome dans la lacune.*

Selon les arguments avancés p. 343 le coefficient d'autodiffusion dans le solide peut s'écrire sous la forme:

$$D=\frac{1}{6}\frac{a^2}{\bar{t}},$$

où a est la constante du réseau et $\bar{t}$, la durée moyenne de séjour de l'atome au nœud du réseau. Cette durée est d'autant plus faible qu'est plus grande la probabilité de formation de la lacune au voisinage de l'atome et qu'est plus grande la probabilité pour l'atome d'acquérir l'énergie de transition q. A la page 343 on a vu que la probabilité de formation de la lacune est $e^{-w/kT}$. On voit maintenant que la probabilité pour l'atome d'acquérir l'énergie q est $e^{-q/kT}$. Aussi l'expression du coefficient de diffusion peut-elle s'écrire sous la forme:

$$D=D_0e^{-\frac{w}{kT}}e^{-\frac{q}{kT}}=D_0e^{-\left(\frac{w+q}{kT}\right)}=D_0e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Le facteur D_0 (dit facteur préexponentiel) est une constante caractéristique de la substance donnée. La grandeur W, égale à la somme de l'énergie de formation de la lacune w et de l'énergie q de transition de l'atome dans la lacune, est appelée *énergie d'activation de*

la diffusion et est également une grandeur caractéristique de la substance.

Le coefficient de diffusion dans les solides est très petit. Pour l'or par exemple, à la température ambiante, il est de l'ordre de 10^{-35}. Même au voisinage de la température de fusion de l'or il n'atteint que 10^{-9} cm²/s. Cela montre à quel point le coefficient de diffusion dépend de la température.

La faible grandeur du coefficient de diffusion dans les solides s'explique par le fait que le saut de l'atome dans la lacune ne peut pratiquement se réaliser qu'en cas de coïncidence de deux événements en somme peu probables : l'apparition au voisinage de l'atome d'une lacune et l'acquisition par l'atome de l'énergie de fluctuation suffisante pour l'accomplissement du saut.

Pour d'autres modes de diffusion, pour la diffusion d'une substance dans l'autre le calcul du coefficient de diffusion se fait différemment. Le lecteur en prendra connaissance dans des cours spéciaux. Mais dans tous les cas les coefficients de diffusion sont en valeur absolue très faibles. Ainsi, par exemple, le coefficient de diffusion du soufre dans le fer, même à la température voisine de 1000 °C, est approximativement égal à $2{,}7\cdot10^{-13}$ m²/s. Toutefois nonobstant cette faible grandeur du coefficient de diffusion dans les solides, le rôle de la diffusion dans les solides est très important. C'est, grâce à la diffusion que sont possibles des phénomènes dans les solides tels que le recuit, utilisé pour atténuer l'hétérogénéité de la composition chimique des alliages, la cémentation, la nitruration (traitements thermochimiques des alliages ferreux par l'azote et par le carbone), le frittage des poudes métalliques et autres modes de traitement des métaux.

ANNEXE

Facteurs de conversion entre les unités du système SI et les unités d'autres systèmes ainsi que les unités auxiliaires

Nom de la grandeur	Nombre d'unités	à multiplier par	pour obtenir le nombre
Force	dyn	10^{-5} $1{,}02\cdot10^{-6}$	N kgf
	kgf	9,80665 $9{,}80\cdot10^{5}$	N dyn
	N	10^{5} 0,102	dyn kgf
Travail, énergie, quantité de chaleur	erg	10^{-7} $1{,}02\cdot10^{-8}$ $2{,}39\cdot10^{-8}$	J kgm cal
	J	10^{7} 0,239 0,102	erg cal kgm
	cal	4,1868 $4{,}1868\cdot10^{7}$ 0,427	J erg kgm
	kgm	9,80665 $9{,}80665\cdot10^{7}$ 2,34	J erg cal
Pression	N/m^2 (Pa)	10 10^{-5} $9{,}87\cdot10^{-6}$ $7{,}52\cdot10^{-3}$	dyn/cm^2 bar atm torr

Suite

Nom de la grandeur	Nombre d'unités	à multiplier par	pour obtenir le nombre
Pression	atm	$1{,}013 \cdot 10^5$ $1{,}013 \cdot 10^6$ 1,013 760	Pa dyn/cm^2 bar torr
	torr (mm de mercure)	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$ $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ $1{,}33 \cdot 10^2$ $1{,}33 \cdot 10^3$	atm bar Pa dyn/cm^2
Pression	bar	10^5 10^6 0,987 750,24	Pa dyn/cm^2 atm torr
	dyn/cm^2	0,1 10^{-6} $9{,}87 \cdot 10^{-7}$ $7{,}52 \cdot 10^{-4}$	Pa bar atm torr
Chaleur spécifique	J/kg·K cal/g· °C	$2{,}39 \cdot 10^{-4}$ $4{,}1868 \cdot 10^3$	cal/g· °C J/kg·K
Chaleur molaire	J/mol·K cal/mol· °C	0,239 4,1868	cal/mol· °C J/mol·K
Viscosité (coefficient de frottement interne)	N·s/m^2 P (dyn·s/cm^2)	10 0,1	P (dyn·s/cm^2) N·s/m^2
Coefficient de conductibilité thermique	W/m·K cal/cm·s· °C	$2{,}39 \cdot 10^{-3}$ 418,68	cal/cm·s· °C W/m·K
Coefficient de diffusion	m^2/s cm^2/s	10^4 10^{-4}	cm^2/s m^2/s
Coefficient de tension superficielle	N/m (J/m^2) dyn/cm	10^3 10^{-3}	dyn/cm (erg/cm^2) N/m
Chaleur spécifique	J/kg cal/g	$2{,}39 \cdot 10^{-4}$ 4186,8	cal/g J/kg

INDEX ALPHABÉTIQUE

À NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse: Editions MIR, 2, Pervi Rijski péréoulok, Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.